Aix Marseille

N° D'ORDRE : A. O. 7199

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François PAPINI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES STRUCTURES "METAL – ISOLANT – METAL" EN COUCHES MINCES

SOUTENUE LE 12 JUIN 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

PRESIDENT	P. ROUARD
EXAMINATEURS	M. PERROT M. SAVELLI J.P. DAVID S. MARTINUZZI

N° D'ORDRE : A. O. 7199

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François PAPINI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES STRUCTURES "METAL - ISOLANT - METAL" EN COUCHES MINCES

SOUTENUE LE 12 JUIN 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

PRESIDENT P. ROUARD

EXAMINATEURS M. PERROT
M. SAVELLI
J.P. DAVID
S. MARTINUZZI

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0015

N° D'ORDRE : A. O. 7199

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François PAPINI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES STRUCTURES "METAL – ISOLANT – METAL" EN COUCHES MINCES

SOUTENUE LE 12 JUIN 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

PRESIDENT	P. ROUARD
EXAMINATEURS	M. PERROT M. SAVELLI J.P. DAVID S. MARTINUZZI

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R. Scientifiques

Président : F.BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM. :	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique

Mme	S. TAXY	Géologie historique
M.	F. TESSIER	Géologie générale
Mme	M.L. FURNESTIN	Biologie animale
MM. :	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
Mme	C. BLANCHARD	Mathématiques
MM. :	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
Mlle	C. CLARION	Mécanique des fluides
MM. :	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. :	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
Mlle	R. CHANDEBOIS	Biologie animale
M.	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
Mme	F. PECAUT	Mathématiques (Avignon)
M.	J. HENNEQUIN	Electronique
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie

MM. :	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANE	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
Mlle	M. PICHENOT	Biologie végétale
MM. :	M. GILLET	Physique
	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. :	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
Mlle	F. CATZIGRAS	Géologie
Mme	M. SIRUGUE	Physique
MM. :	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques

Mme	S. DELACHE	Mathématiques
MM. :	C. FARDOUX	Chargé d'enseignement - **Mathématiques**
	B. MORIN	Chargé d'enseignement - **Mathématiques**
	B. BALLET	Chargé d'enseignement - **Mathématiques (Avignon)**

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A François , à Hélène

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electricité et d'Héliotechnique de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de Monsieur le Professeur M. PERROT. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour le soutien moral et l'aide matérielle qu'il m'a constamment apportés, ainsi que pour les enseignements qu'il n'a cessé de me dispenser.

Monsieur le Doyen P. ROUARD, Membre de l'Institut, m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et a accepté de présider la commission d'examen. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur M. SAVELLI qui, en me réservant le plus bienveillant accueil, a bien voulu examiner mon travail et me faire bénéficier de ses précieux conseils.

Je suis heureux d'adresser tous mes remerciements à Monsieur le Professeur J.P. DAVID pour son appui moral et matériel ainsi que pour ses encouragements et les fructueux conseils qu'il a su me donner au cours de nos très nombreux entretiens.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur S. MARTINUZZI pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je tiens à remercier vivement pour leur collaboration et leur aide efficace , tant sur le plan théorique qu'expérimental, mes amis MM. A. ARCONADA, J. DUGAS, M. BAZAN et B. IMBERT.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues du nouveau Département d'Héliophysique dont l'amitié constante m'a été si précieuse.

Les réalisations expérimentales n'auraient pas pu être faites sans la participation technique et la compétence de MM. L. GRECH, R. PRATO, L. SEGURA et P. SUCHON ; qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Enfin, je remercie Mme C. LECHALIER pour la patience et l'amabilité dont elle a fait preuve au cours de l'élaboration de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION - i

CHAPITRE I : Rappels sur les études expérimentales et les justifications théoriques des phénomènes de conduction dans les diélectriques 5

1 - Méthodes de calcul 7

1-1 - Méthode de Stratton 9
1-2 - Méthode de Simmons 12
1-3 - Méthode de calcul matricielle 15
1-4 - Conclusion 19

2 - Phénomènes de conduction dans les diélectriques 20

2-1 - Caractéristiques électriques sans résistance négative 20
2-2 - Influence des impuretés 21
2-3 - Caractéristiques électriques avec résistance négative 22

2-3-1 - Caractéristiques expérimentales de l'effet de résistance négative 24
2-3-2 - Rappel des études théoriques existantes 25

2-3-2-1 - Théorie de la double injection 25
2-3-2-2 - Interprétation de Simmons 25
2-3-2-3 - Théorie du courant ionique 28
2-3-2-4 - Théorie de Cachard 30

3 - Conclusion 31

CHAPITRE II : Etude expérimentale 33

1 - Réalisation des diodes M.I.M. et tracé des caractéristiques électriques courant tension 35

2 - Diode Al-Al_2O_3-Al 37

2-1 - Caractéristiques électriques sans résistance négative 37
2-2 - Caractéristiques électriques avec résistance négative 37

3 - Diode Au-Al_2O_3-Au 42

3-1 - Caractéristiques électriques sans résistance négative 42
3-2 - Caractéristiques électriques avec résistance négative 48
3-3 - Influence de la pression d'oxygène 48
3-4 - Mesures de capacité 52

CHAPITRE III : Justification des résultats expérimentaux 57

1 - Etude de la barrière de potentiel théorique 59

1-1 - Cas d'une structure métal-isolant 59
1-2 - Cas d'une structure métal-isolant-métal 61
1-3 - Effet de la force image 61
1-4 - Expression du courant 62

2 - Première interprétation de l'effet de résistance négative 66

3 - Caractéristiques électriques sans résistance négative 68

3-1 - Calcul de la forme de la barrière de potentiel 69
3-2 - Phenomène de polarisation 71

4 - Interprétation de l'effet de résistance négative 75

4-1 - Calcul de la forme de la barrière de potentiel 75
4-2 - Interprétation des mesures de capacité 80
4-3 - Croissance des couches d'oxyde 89
4-4 - Phénomène de diffusion sous l'action d'un champ électrique 90
4-5 - Modification de la forme de la barrière de potentiel 94
4-6 - Calcul du courant tunnel 98
4-7 - Influence des conditions d'expérimentation 100

4-7-1 - Température 100
4-7-2 - Pression d'oxygène 100
4-7-3 - Fréquence de la tension appliquée 101
4-7-4 - Epaisseur de l'isolant 103

4-8 - Conclusion 104

CONCLUSION - 107

BIBLIOGRAPHIE - 111

NOTATIONS

D	Coefficient de diffusion
d	Epaisseur de l'isolant
e	Charge de l'électron
E_F	Energie de Fermi
h	Constante de Planck
i	Courant alternatif
i_o	Courant ionique
I	Courant de polarisation
I_M	Courant maximum
I_m	Courant minimum
J	Densité de courant
k	Constante de Boltzmann
m	Masse de l'électron
N	Fréquence de balayage
P	Quantité de mouvement
P_{θ_2}	Pression partielle d'oxygène
q	Charge électrique
T	Température ($^\circ$ K)
t	Temps
$\mathcal{C}$	Coefficient de transmission d'une barrière de potentiel
U	Hauteur de barrière (énergie)
V	Tension continue
v	Tension alternative
V_M	Tension continue pour laquelle $I = I_M$
V_m	Tension continue pour laquelle $I = I_m$
W	Energie des électrons
ϵ_o	Permittivité du vide
ϵ_r	Permittivité relative

$\epsilon_r \quad \epsilon_o = \epsilon$

χ	Affinité électronique
ϕ	Potentiel de sortie dans le vide
φ	Potentiel de sortie dans un diélectrique
Ψ	Fonction d'onde associée à un électron
ν	Fréquence de vibration
sh	Sinus hyperbolique
ch	Cosinus hyperbolique
R.D.N.	Résistance différentielle négative

INTRODUCTION

L'étude des caractéristiques électriques des structures métal-isolant-métal, en couches minces, présente d'une part l'intérêt de pouvoir apporter une contribution à la connaissance des propriétés physiques des substances amorphes et d'autre part, de satisfaire aux besoins de recherche de nouveaux composants électroniques. C'est ainsi que l'étude de tels éléments qui a conduit au développement de la spectroscopie tunnel, peut également permettre d'expliquer le comportement d'un isolant sous l'action d'un champ électrique intense.

Lorsque l'épaisseur de la couche mince isolante est inférieure à 50 Å, il est possible de justifier théoriquement le transfert des électrons, à travers cette couche, par un effet tunnel. Dans ce cas, le matériau employé est caractérisé uniquement par sa permittivité et son affinité électronique.

Si l'épaisseur de l'isolant est supérieure à 50 Å, l'accord entre la théorie de l'effet tunnel et l'expérience est moins bon. La structure de la couche mince diélectrique, ainsi que la nature des impuretés, ont alors une influence importante et les phénomènes de conduction sont modifiés. Les tracés des caractéristiques électriques courant-tension ont une allure qui n'est pas encore complètement expliquée.

Les diodes, constituées par une couche mince d'oxyde placée entre deux électrodes métalliques présentent, dans certaines conditions, un phénomène de résistance différentielle négative ainsi que des effets de mémoire. D'autre part, la valeur du courant mesuré est beaucoup plus importante que celle que l'on peut prévoir théoriquement.

Le travail que nous avons effectué porte en particulier sur l'étude de l'effet de résistance différentielle négative, dont nous avons cherché à donner une interprétation théorique.

Dans la première partie de ce mémoire, nous rappellerons les principales méthodes de calcul du facteur de transmission des électrons à travers une barrière de potentiel, ainsi que le calcul du courant électronique. Nous énoncerons ensuite les hypothèses faites par divers auteurs afin d'expliquer les écarts entre la théorie et l'expérience. Enfin, nous exposerons et nous discuterons les théories existantes qui permettent d'interpréter l'effet de résistance différentielle négative.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude expérimentale de deux types de diode, Al-Al_2O_3-Al et Au-Al_2O_3-Au. Nous pourrons ainsi discerner l'influence de la nature des électrodes métalliques sur les phénomènes observés. Nous analyserons les caractéristiques électriques courant-

tension, dans le cas où il n'y a pas d'effet de résistance négative et dans le cas où cet effet se produit, nous étudierons l'action de la pression d'oxygène sur les caractéristiques des diodes Au-Al_2O_3-Au et nous résumerons les résultats obtenus lors des mesures de la capacité de ces structures.

Enfin, dans une troisième partie, nous proposerons une interprétation théorique de l'effet de résistance négative utilisant les variations de la capacité des diodes en fonction de la tension de polarisation. Ceci nous permettra de mettre en évidence l'existence, dans l'isolant, d'un domaine à fort champ électrique dont la largeur augmente avec la tension appliquée. Nous verrons également que la création de ce domaine est favorisée par la présence d'une charge d'espace positive dans la couche d'oxyde.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LES ETUDES EXPERIMENTALES ET LES JUSTIFICATIONS THEORIQUES DES PHENOMENES DE CONDUCTION DANS LES DIELECTRIQUES

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler les méthodes qui permettent de calculer la densité de courant J , en fonction de la tension de polarisation V , appliquée aux bornes d'une structure métal-isolant-métal (M.I.M.). Nous énoncerons les principaux résultats théoriques obtenus, ainsi que les diverses hypothèses supplémentaires qui ont été faites afin d'interpréter la forme des caractéristiques électriques J = f(V) mesurées expérimentalement.

1 - METHODES DE CALCUL -

La densité de courant dépend de la valeur du coefficient de transmission de la barrière de potentiel qui existe entre les deux électrodes métalliques, M_1 et M_2, déposées de part et d'autre de la couche diélectrique. La forme de cette barrière peut être décrite par une courbe U(x) représentant la variation de l'énergie d'un électron, soumis au potentiel local V(x), dans l'espace interélectrodes (figure 1). L'origine de l'échelle des énergies coïncide avec le bas de la bande de conduction du métal M_1 dont l'énergie de Fermi est égale à E_{F1}.

Lorsqu'un champ électrique uniforme s'établit dans un diélectrique parfait, la barrière de potentiel prend une forme triangulaire (figure 1) et sa hauteur, dans l'isolant, au niveau de l'une des électrodes, M_1 ou M_2, est égale à φ_1 ou φ_2. Chacun de ces paramètres représente la différence entre le potentiel d'extraction du métal considéré et l'affinité électronique de l'isolant.

Dans la direction ox, la densité de courant correspondant aux électrons qui passent par effet tunnel ou par effet thermoélectronique, du conducteur M_1 au conducteur M_2, peut alors s'écrire :

$$J = \frac{2e}{h^3} \int_0^{\infty} \left[f_1(W) - f_2(W) \right] dW \int_0 \mathcal{T}(W,P_y,P_z)\, dP_y\, dP_z \quad ,$$

où e est le module de la charge de l'électron ; les fonctions de Fermi-Dirac $f_1(W)$ et $f_2(W)$ sont les probabilités d'occupation du niveau d'énergie W dans chacune des électrodes métalliques ; $\mathcal{T}(W,P_y,P_z)$ est le facteur de transmission de la barrière pour un électron d'énergie W dont la quantité de mouvement a pour composantes P_y et P_z suivant les axes oy et oz, perpendiculaires à la direction ox.

Les bornes supérieures d'intégration sur P_y et P_z peuvent être déterminées à partir des conditions de conservation de ces quantités et de l'énergie, au cours d'une transition directe.

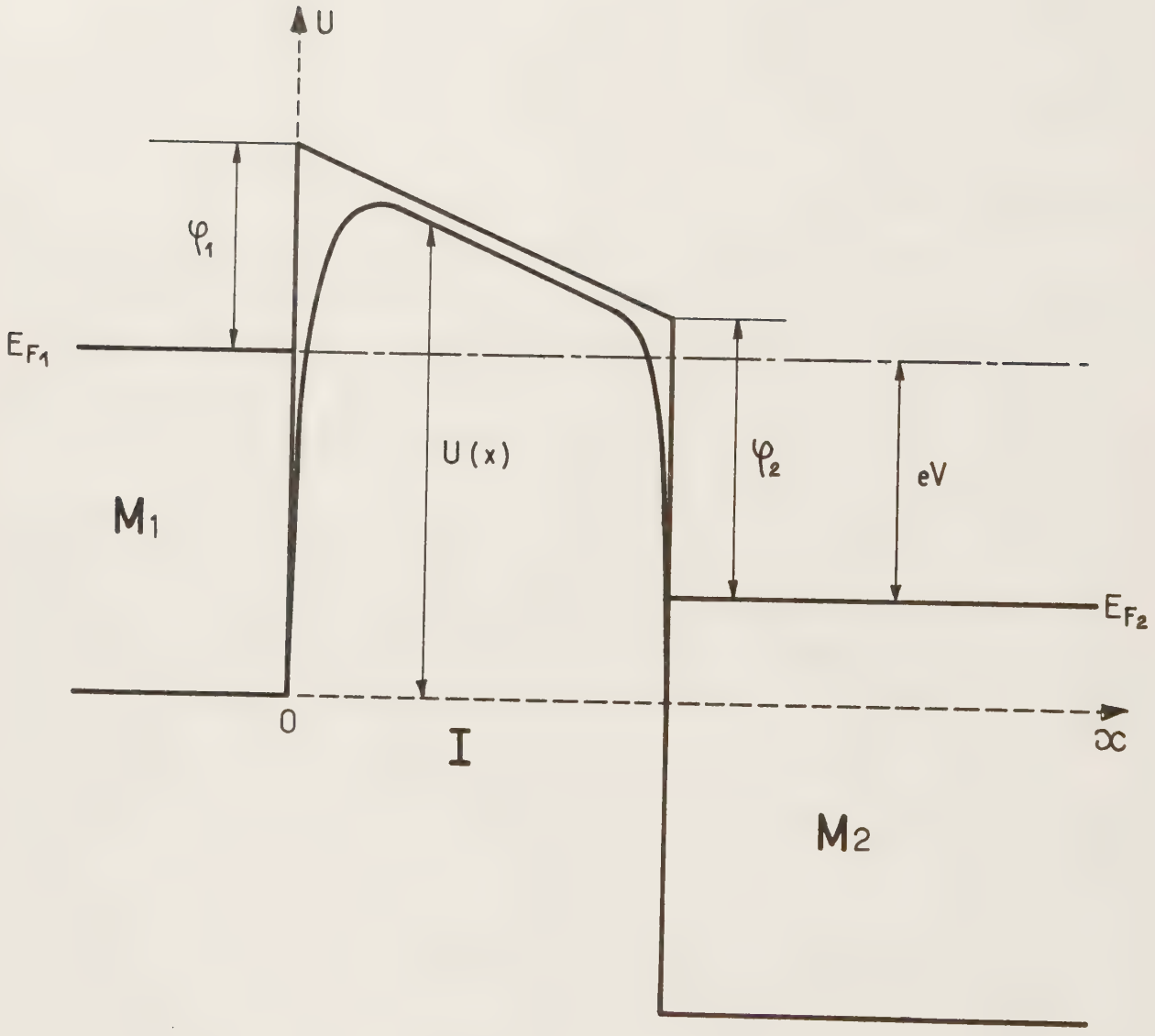


Fig: 1

On désigne par m la masse de l'électron libre et par W_x la composante de l'énergie électronique correspondant au mouvement suivant l'axe ox .

En supposant que l'energie et la quantité de mouvement sont liées par une relation parabolique, on obtient :

$$W_x = W \; W_\perp = W - \frac{P_y^2 + P_z^2}{2m}$$

L'expression de la densité de courant se réduit alors à :

$$J = \frac{4\pi em}{h^3} \int_o^\infty \left[f_1(W) - f_2(W) \right] dW \int_o^W \mathcal{C}\,(W_x)\, dW_x$$

ou encore

$$J = \frac{4\pi em}{h^3} \int_o^\infty \mathcal{C}\,(W_x)\, dW_x \int_{W_x}^\infty \left[f_1(W) - f_2(W) \right] dW \qquad [1]$$

Les fonctions f(W) sont données par les relations :

$$f_1(W) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - E_{F1}}{kT}\right)} \qquad \text{et} \qquad f_2(W) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W+eV-E_{F1}}{kT}\right)}$$

E_{F1} est l'énergie correspondant au niveau de Fermi de l'électrode M_1 (figure 1) ; l'électrode M_2 est portée à un potentiel V par rapport à M_1 .

La résolution analytique de l'équation[1] ne peut pas être faite dans le cas général. Cependant, plusieurs méthodes que nous allons maintenant résumer, ont permis d'obtenir des solutions approchées.

1-1 - Méthode de Stratton -

Dans le cas où l'épaisseur de l'isolant est plus grande que la longueur d'onde associée à l'électron et lorsque la variation du potentiel à l'intérieur de l'espace interélectrodes n'est pas trop rapide, il est possible d'employer une méthode d'approximation due à Brillouin, Kramer et Wentzel (B.K.W.) pour résoudre l'équation[1].

En posant, $P_x(x) = \left\{ 2m \left[W_x - U(x) \right] \right\}^{1/2}$, on trouve, à l'aide de cette méthode :

$$\mathcal{C}(W_x) = \exp\left[-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \left[-P_x^2(x) \right]^{1/2} dx \right] \qquad [2]$$

où x_1 et x_2 sont les points pourlesquels, $P_x = 0$ et $P_\perp^2 = P_y^2 + P_z^2$

Les conditions d'application de la relation [2] ont été discutées par K.H. Gundlach et J.G. Simmons (1).

A basse température, on peut calculer $\mathcal{C}(W_x)$ en développant en série son expression en fonction de la quantité $(E_F - W_x)$ et en ne prenant que les deux premiers termes de ce développement (2) (3). Il faut pour cela que l'inégalité suivante soit vérifiée :

$$1 - ckT > kT(2f)^{1/2} \quad ,$$

avec $$c = \frac{\alpha}{2} \int_{x_{11}}^{x_{21}} \left[U(x) - E_{F1} \right]^{-1/2} dx$$

où x_{11} et x_{21} sont déterminés par la condition $U(x) = E_{F1}$ et $\alpha = (\frac{4\pi}{h})(2m)^{1/2} = 1{,}025 eV^{-1/2} \mathring{A}^{-1}$

On a d'autre part :

$$f = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dW_x^2} \left[\text{Log } \mathcal{C}(W_x) \right]_{W_x = E_{F1}}$$

On peut alors calculer la valeur du facteur de transmission :

$$\mathcal{C}(W_x) = -\left[b + c(E_{F1} - W_x) \right] \qquad [3]$$

où $$b = \alpha \int_{x_{11}}^{x_{21}} \left[U(x) - E_{F1} \right]^{1/2} dx$$

Stratton obtient la densité de courant :

$$J(V, T) = \frac{4\pi mek^2}{h^3} \frac{e^{-b}}{(ck)^2} \frac{\pi ckT}{\sin(\pi ckT)} (1 - e^{-ceV}) \qquad [4]$$

Soit :

$$J(V,T) = J(V,0) \left[1 + \frac{1}{6} (\pi ckT)^2 \right] \text{ , pour } \pi ckT \ll 1$$

Il est possible de simplifier l'équation [3] dans le cas où $T = 0$ et lorsque V est suffisamment grand ; on a alors :

$$\mathfrak{C}(E_{F1}) = e^{-b}$$

Le facteur de transmission des électrons d'énergie inférieure à E_{F1} est négligeable. Ceci entraîne :

$$J = env_x \, \mathfrak{C}(E_{F1})$$

avec :

$$v_x \, dn = \left(\frac{4\pi}{h^3}\right) m \, dW_x \, dW_\perp$$

Le produit $v_x \, dn$ représente le flux des particules ayant une énergie dont les composantes sont comprises entre W_x et $W_x + dW_x$; $W_\perp$ et $W_\perp + dW_\perp$.

On peut donc écrire :

$$nv_x = \frac{4\pi m}{h^3} \int_{E_{F1}-c^{-1}}^{E_{F1}} dW_x \int_{o}^{E_{F1}-W_x} dW_\perp = \frac{2\pi m}{h^3 c^2}$$

On en déduit :

$$J = \frac{2\pi e}{h^3} \frac{m}{c^2} \mathfrak{C}(E_{F1}) \quad , \quad \text{avec} \quad \mathfrak{C}(E_{F1}) = e^{-b}$$

En tenant compte des électrons dont l'énergie est proche de celle qui correspond au niveau de Fermi, l'équation précédente est modifiée et devient :

$$J = \frac{4\pi e^2 m}{ch^3} V e^{-b}$$

Enfin, dans le cas où la barrière de potentiel est symétrique et pour des potentiels appliqués faibles, l'expression [4] peut s'écrire, tous calculs faits :

$$J = J_o \frac{\pi c_{10} kT}{\sin(\pi c_{10} kT)} \exp(-b_{12} V^2) \, 2\mathrm{sh}\left(\frac{c_{10} V}{2}\right)$$

c_{10} et b_{12} sont des coefficients obtenus après avoir développé c et b en série ; le potentiel appliqué étant faible, on a :

$$b = b_{10} - b_{11} V + b_{12} V^2$$

$$c = c_{10} - c_{11} V + c_{12} V^2$$

Une telle loi de variation, $J = f(V)$, a été employée par Stratton dans le cas d'une structure $Al\text{-}Al_2O_3\text{-}Al$. L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est bon si la tension de polarisation V varie entre 0,2 V et 1,4 V.

1-2 - Méthode de Simmons -

La méthode de calcul adoptée par Simmons repose essentiellement sur le fait que le facteur de transmission $\mathscr{C}$ est fonction de la largeur de la barrière de potentiel et de la valeur moyenne de sa hauteur. Celle-ci est définie par :

$$\bar{U} = S^{-1} \int_{s_1}^{s_2} \left[U(x) - E_{F1} \right] dx$$

où $S = s_2 - s_1$, est la largeur de la barrière à la hauteur du niveau de Fermi. de l'électrode négative. Au zéro absolu, Simmons obtient :

$$J = \frac{e}{2\pi h S^2} \left\{ \bar{U} \exp(-\alpha S \bar{U}^{1/2}) - (\bar{U} + eV) \exp\left[-\alpha S (\bar{U} + eV)^{1/2} \right] \right\} \quad [5]$$

Si la barrière de potentiel est triangulaire et symétrique (figure 1), on pose : $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_0$.
Les paramètres de l'équation [5] sont alors définis par :

$S = d$, $\bar{U} = \varphi_0 - eV/2$ pour $eV < \varphi_0$

$S = d\varphi_0/eV$, $\bar{U} = \varphi_0/2$ pour $eV > \varphi_0$

φ_0 est mesuré par rapport au niveau de Fermi de l'électrode négative et d est l'épaisseur de la couche isolante.

Les électrodes étant identiques (4) et les tensions de polarisation très faibles, on a : $S = d$ et $\overline{U} = \varphi_0$

Soit :

$$J = \frac{(2m)^{1/2}}{d} \left(\frac{e}{h}\right)^2 \varphi_0^{1/2} \; V \exp \left[- \frac{4\pi d}{h} . (2m\varphi_0)^{1/2} \right]$$

Pour une tension de polarisation vérifiant l'inégalité, $V < \frac{\varphi_0}{2}$, on trouve :

$$J = \frac{e}{2\pi h(\beta d)^2} \left\{ (\varphi_0 - \frac{eV}{2}) \exp \left[- \frac{4\pi\beta d}{h} (2m)^{1/2} (\varphi_0 - \frac{eV}{2})^{1/2} \right] \right.$$

$$\left. - (\varphi_0 + \frac{eV}{2}) \exp \left[- \frac{4\pi\beta d}{h} (2m)^{1/2} (\varphi_0 + \frac{eV}{2})^{1/2} \right] \right\}$$

Le paramètre β est donné par :

$$\beta = 1 - \frac{(eV)^2}{96 (\varphi_0 + E_F - W_x - \frac{eV}{2})^2}$$

Si on prend, $\beta = 1$, l'erreur maximale commise dans le calcul des exposants ne dépasse pas 6 % , ce qui a lieu pour : $V = \frac{\varphi_0}{e}$.

Pour une tension V telle que $V > \frac{\varphi_0}{e}$, on obtient :

$$J = \left(\frac{2e^3 (V/d\beta)^2}{8\pi h \varphi_0} \right) \left\{ \exp \left[- \frac{4\pi\beta d}{eV} m^{1/2} \varphi_0^{1/2} \right] - \right.$$

$$\left. (1 + \frac{2eV}{\varphi_0}) \exp \left[- \frac{4\pi\beta d}{eV} m^{1/2} \varphi_0^{3/2} (1 + \frac{2eV}{\varphi_0})^{1/2} \right] \right\}$$

Dans ce cas, β est indépendant de V.

Tous les résultats que nous venons d'énoncer ont été obtenus en négligeant la force image à laquelle est soumis un électron à l'intérieur de l'isolant. Cette force peut être traduite par une expression analytique du potentiel :

$$V_i = -1{,}15\ \lambda\ d^2/x\ (d-x)$$

avec $\lambda = e^2 \quad Log2/8\pi\ \epsilon\ d$

On est conduit à des valeurs de la densité de courant modifiées par rapport à celles que nous avons données précédemment.

Ainsi, pour les faibles tensions de polarisation, on a :

$$J = J_L\ U_L^{1/2}\ \exp\left[-\left(\frac{4\pi d}{h}\right) (2m)^{1/2}\ U_L^{1/2} \right]$$

où : $$U_L = \varphi_0 - \left[1{,}15\ \lambda d/(s_2-s_1) \right] Log \left[s_2(d-s_1)/s_1(d-s_2) \right]$$

avec : $$s_1 = 1{,}2\ \lambda d/\varphi_0$$

$$s_2 = d \left[1\text{-}9{,}2\ \lambda/3.\varphi_0 \quad + 4\lambda - 2eV \right] + \quad s_1$$

Dans le cas des fortes tensions, on peut écrire :

$$s_1 = 1{,}2\ \lambda\ d\ /\ \varphi_0$$

$$s_2 = (\varphi_0 - 5{,}6\ \lambda)\ (d/eV)$$

La densité de courant, dans ce cas, est toujours obtenue à partir de l'équation [5] .

Signalons que Simmons a calculé de la même manière la densité de courant J lorsque des électrodes de nature différente sont déposées de part et d'autre de la couche isolante (5). Il a également tenu compte d'un effet de pénétration du champ électrique dans ces électrodes (6).

Enfin, cet auteur a étudié l'influence de la température sur les caractéristiques J = f(V). Il obtient (7) :

$$J\ (V,T) = J\ (V,0)\ \frac{\pi\ B\ k\ T}{\sin\ \pi\ B\ k\ T}$$

où :

$$B = \frac{4\ \pi\ \beta\ S}{h}\ (2m)^{1/2}\ /\ 2\ \overline{U}^{1/2}$$

Soit pour, $\pi B k T \ll 1$:

$$J(V,T) = J(V,0) \left\{ 1 + 1/6 (\pi B k T)^2 \right\}$$

Cette expression est très peu différente de celle calculée par Stratton.

Pollack et Morris (8) ont montré que la méthode de calcul de Simmons était correcte, la couche isolante très fine étant de l'alumine (d = 30 Å) et la tension appliquée variant de 0 à 2 volts. La concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux peut d'ailleurs être améliorée en utilisant la relation empirique de Frantz (9) :

$$- P^2_x = \frac{8\pi^2 m}{h^3} \left(1 - \frac{E_c - W}{Eg}\right) (E_c - W) + P^2_\perp$$

où $P_\perp$ est la quantité de mouvement transverse, Eg la largeur dela bande interdite et E_c la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction dans l'isolant et le minimum de la bande de conduction de la cathode. Enfin, la loi énoncée par Simmons, permettant de prévoir la variation de la densité de courant en fonction de la température, semble également bien vérifiée.

1-3 - Méthode de calcul matricielle -

Nous allons utiliser l'analogie qui existe entre les relations exprimant les discontinuités des fonctions d'onde associées aux électrons (lorsque ceux-ci traversent un saut ou un puits de potentiel) et celles relatives au champ électrique d'une onde électromagnétique (lorsque celle-ci traverse un dioptre dans un empilement de couches minces). C'est la raison pour laquelle nous avons appliqué, à ce type de barrière de potentiel, la méthode matricielle utilisée par ailleurs dans l'étude des propriétés optiques des empilements de couches minces (10) (11) (12) (13).

Etudions les équations matricielles qui lient les fonctions d'onde associées aux électrons de part et d'autre d'un saut ou d'un puits de potentiel (ou chute de potentiel). On prend pour origine des énergies, le fond de la bande de valence du métal d'où sont extraits les électrons, ces énergies étant exprimées en électrons-volts.

- Cas du saut de potentiel -

Si on écrit l'équation de Schrödinger pour les différentes régions du diagramme U = f(x), représenté figure 2, on obtient :

Région I :

$$\frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} + K^2 W \Psi_1 = 0$$

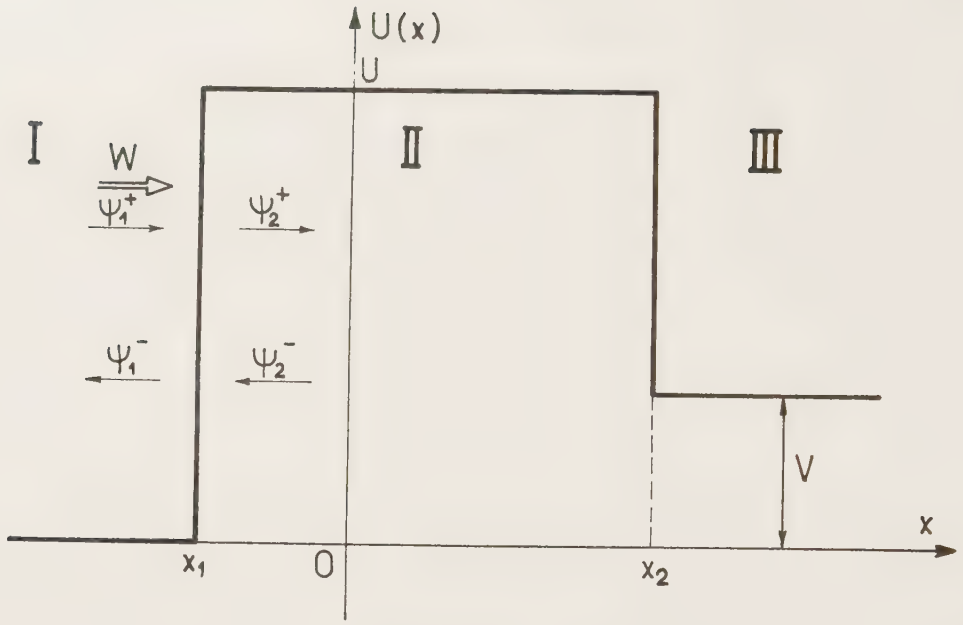


Fig: 2

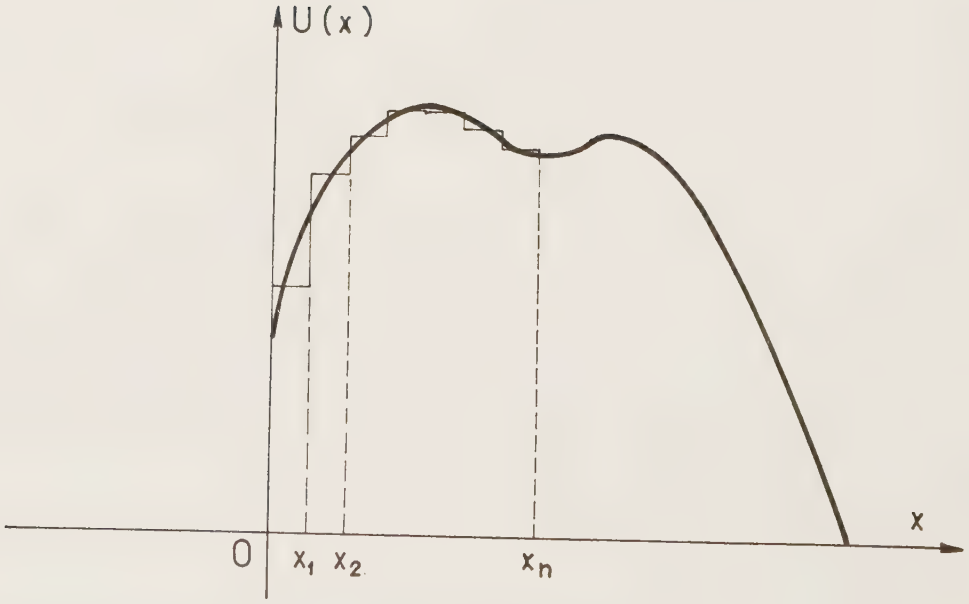


Fig: 3

Région II :

$$\frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} + K^2 (W-U) \Psi_2 = 0$$

où Ψ_1 et Ψ_2 sont les fonctions d'onde associées aux électrons et $K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}$.

On sait que les solutions de telles équations sont de la forme :

$$\Psi_1 = A \exp (jK \sqrt{W}\ x) + A' \exp (-j K \sqrt{W} x)$$

et

$$\Psi_2 = B \exp (K \sqrt{U-W}\ x) + B' \exp (-K \sqrt{U-W}\ x)$$

Si on écrit les conditions de continuité pour $x = x_1$ (continuité des fonctions d'onde et de leur dérivée), on peut écrire les équations ci-dessus sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \Psi^+_2 \\ \Psi^-_2 \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} \Psi^+_1 \\ \Psi^-_1 \end{bmatrix}$$

avec , $A = \Psi^+_1$, $A' = \Psi^-_1$ et $B = \Psi^+_2$, $B' = \Psi^-_2$

On obtient ainsi pour la matrice de passage :

$$[M] = 1/2 \begin{bmatrix} (1 + j \sqrt{\frac{W}{U-W}}) \exp \left[- Kx_1 (\sqrt{U-W} - j \sqrt{W}) \right] & ; (1 - j \sqrt{\frac{W}{U-W}}) \exp \left[-Kx_1 (\sqrt{U-W} + j \sqrt{W}) \right] \\ (1 - j \sqrt{\frac{W}{U-W}}) \exp \left[Kx_1 (\sqrt{U-W} + j \sqrt{W}) \right] & ; (1 + j \sqrt{\frac{W}{U-W}}) \exp \left[Kx_1 (\sqrt{U-W} - j \sqrt{W}) \right] \end{bmatrix}$$

- Cas de la chute de potentiel -

On écrit l'équation de Schrödinger dans les 2 régions (figure 2) :

Région II :

$$\frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} + K^2 (W-U) \Psi_1 = 0$$

Région III :

$$\frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} + K^2 (W-V) \Psi_2 = 0$$

Ici, V est le potentiel existant à l'abscisse x_2.

Après avoir écrit les conditions de continuité des fonctions d'onde, on obtient de même la matrice de passage :

$$\left[M'\right] = 1/2 \begin{bmatrix} (1 - j\sqrt{\frac{U-W}{W-V}}) \exp\left[Kx_2(\sqrt{U-W} - j\sqrt{W-V})\right] & ; \; (1+ j\sqrt{\frac{U-W}{W-V}}) \exp\left[- Kx_2(\sqrt{U-W} + j\sqrt{W-V})\right] \\ (1+j\sqrt{\frac{U-W}{W-V}}) \exp\left[Kx_2(\sqrt{U-W} + j\sqrt{W-V})\right] & ; (1-j\sqrt{\frac{U-W}{W-V}}) \exp\left[-Kx_2(\sqrt{U-W} - j\sqrt{W-V})\right] \end{bmatrix}$$

Dans le cas du saut ou du puits de potentiel, le facteur de transmission de la barrière, pour des électrodes identiques, est donné par :

$$\mathcal{C}(W) = \left[\frac{\Psi_2^+}{\Psi_1^+}\right]^2$$

On peut remarquer qu'il est possible d'écrire les matrices $\left[M\right]$ et $\left[M'\right]$ sous la forme :

$$1/t \begin{bmatrix} e^{jp} & r'e^{jp'} \\ re^{-jp'} & e^{-jp} \end{bmatrix}$$

avec $t = 1 + r$.

Ce point de vue conduit à définir, par exemple, dans le cas d'un saut de potentiel :

$$r = \frac{\sqrt{U-W} - j\sqrt{W}}{\sqrt{U-W} + j\sqrt{W}}$$

$$jp = -Kx_1 (\sqrt{U-W} - j\sqrt{W})$$

$$jp' = -Kx_1 (\sqrt{U-W} + j\sqrt{W})$$

On voit ici l'analogie qui peut être faite avec les équations obtenues dans le cas de l'etude des propriétés optiques des empilements de couches minces. Une barrière de potentiel, de forme quelconque (figure 3), peut être considérée comme une succession ou un empilement de sauts ou de puits de potentiel ; les différents niveaux, x_1 x_2.....x_n, correspondent aux dioptres d'une multicouche. La largeur de ces éléments, par rapport à celle de la barrière envisagée, détermine la précision du résultat obtenu dans le calcul des facteurs de transmission et de réflexion des ondes associées aux électrons.

Ainsi, du point de vue mathématique, il existe une grande similitude entre l'étude des propriétés optiques des empilements de couches minces et l'étude des propriétés électriques des barrières de potentiel. On peut ajouter que le facteur de Fresnel r est complexe ; son module est différent de un, si $W > U$, ce qui est caractéristique de l'effet thermoélectronique, et égal à un si $W < U$.

Tant que $W < U$ l'onde s'amortit dans le second milieu et peut être comparée à une onde évanescente. Cependant, lorsque la valeur de $x_1 - x_2$ est suffisamment faible, on obtient un facteur de transmission différent de zéro, ce qui est caractéristique de l'effet tunnel.

La barrière de potentiel peut également être assimilée à une couche d'indice de réfraction variable en fonction de l'épaisseur.

La méthode dont nous venons d'énoncer le principe, permet donc de calculer le facteur de transmission d'une barrière de potentiel quelle que soit sa forme. Il suffit pour cela de la décomposer en une suite de barrières rectangulaires suffisamment fines, c'est-à-dire suffisamment nombreuses Le facteur de transmission $\mathscr{C}$ est obtenu après avoir effectué le produit de toutes les matrices. Si ce procédé de calcul fait obligatoirement appel à un ordinateur, il a néanmoins l'avantage de pouvoir être employé sans conditions restrictives. C'est pour cela que nous l'avons utilisé au cours de notre travail.

1-4 - Conclusion -

Nous venons d'exposer les diverses méthodes de calcul qui peuvent être utilisées pour déterminer le facteur de transmission ou la densité de courant J pour une structure M.I.M En fait, aucune d'entre elles ne donne des résultats corrects, si l'on suppose que la couche I est un isolant parfait caractérisé uniquement par sa constante diélectrique. L'effet tunnel, à travers une couche dont l'épaisseur dépasse 100 Å, devient dans ces conditions rapidement négligeable. Or, les courants mesurés expérimentalement peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du milliampère ; on observe, d'autre part, dans certaines conditions, un effet de résistance différentielle négative (RDN), dont

nous donnerons plus loin une interprétation. Dans tous les cas, on est dans l'obligation de considérer que le matériau isolant contient des impuretés qui modifient sa conductibilité électrique.

Nous allons donner, dans le paragraphe suivant, les hypothèses qui ont été faites par divers auteurs afin de justifier correctement les propriétés électriques des structures M.I.M.

2 - PHENOMENES DE CONDUCTION DANS LES DIELECTRIQUES -

L'étude expérimentale des diodes montre que les courbes $I = f(V)$ vérifient des lois de la forme, $\log I = aV^n$; n peut prendre différentes valeurs entières ou décimales (le plus fréquemment, $n = 1/2$). Il faut ajouter que, n varie suivant le domaine de tension V envisagé. Enfin, on constate, avec des structures M,I,M dont l'épaisseur de l'isolant dépasse 50 Å, un effet de résistance différentielle négative. Nous allons tout d'abord voir comment divers expérimentateurs ont expliqué les caractéristiques électriques sans R.D.N. Nous exposerons ensuite les théories permettant d'interpréter les courbes $I = f(V)$, qui traduisent un effet de résistance négative.

2-1 - Caractéristiques électriques sans résistance négative -

Les caractéristiques électriques, telles que $\log I = a\sqrt{V}$, semblent a priori être dues plus à un effet thermoélectronique qu'à un effet tunnel. Il s'agit donc de différencier ces deux effets qui peuvent exister séparément, ou simultanément, suivant la valeur de la tension appliquée ou celle de l'épaisseur de l'isolant. L'étude des structures métal-vide-métal, par N. Nifontoff (14)(*) et celle des éléments M.I.M. par J.G. Simmons (15), ont montré qu'il existe une courbe dans le plan (φ, d) qui sépare deux domaines où intervient de façon prépondérante l'un de ces deux effets ; φ est la hauteur de barrière et d son épaisseur. Le courant thermoélectronique est prédominant pour les faibles tensions ou les grandes épaisseurs de l'isolant. Toutefois, le critère expérimental qui permet de faire une distinction, est la variation du courant en fonction de la température T de l'ensemble de la diode. En effet, dans le cas de l'effet tunnel et pour une tension appliquée donnée, on a vu que :

$$J(V,T) = J(V,0) \left[1 + \gamma T^2\right] ,$$

γ étant un coefficient de l'ordre de $10^{-5} °K^{-2}$. Par contre, pour l'effet thermoélectronique, le courant croît exponentiellement avec la température. Ceci a permis de montrer que les caractéristiques $I = f(V)$ sont, en grande partie, dues à un effet tunnel.

(*) Cette étude a permis de donner une interprétation des phénomènes de conductibilité dans les couches minces granulaires.

2-2 - Influence des impuretés -

Cette influence a surtout été envisagée en tenant compte de la modification de la forme de la barrière de potentiel attribuée à la présence des impuretés. Les calculs ont été effectués en évaluant d'une manière précise la force image (16), ou en cherchant une forme de barrière qui permette de vérifier le plus exactement possible les résultats expérimentaux. Nous citerons ainsi les travaux de Holm (17) et Stratton (3). Ce dernier traite le cas de barrières, parabolique , carrée et triangulaire, pour lesquelles la masse effective des électrons dans le diélectrique est différente de celle des électrons libres dans les électrodes ; il suppose que leur énergie n'est pas une fonction parabolique de leur quantité de mouvement. Ces hypothèses sont discutées dans le cas des très faibles tensions et pour des diodes Al-Al_2O_3-Al. Signalons que les diverses formes de barrières ont également été envisagées pour des diodes Al-SiO_2-Al (18) et Au-Al_2O_3-Al (19). Dans le cas des structures. Al-TiO_2-Al, la concordance entre la théorie et l'expérience est satisfaisante lorsque la barrière a une allure exponentielle (20) (21) ; ceci traduit la présence d'une charge d'espace ionique positive à l'intérieur de l'isolant. Une telle charge d'espace a aussi été envisagée dans des structures Al-Al_2O_3-Al (22), ce qui conduit à une loi théorique où log I/V est proportionnel à V.

D'autre part,on peut, avec O'Dwyer (23), supposer l'existence de niveaux introduits dans la bande de conduction de l'isolant et utiliser la relation de Frölich (24) : on obtient une proportionnalité entre E_{cr} et le terme $\exp\left(\frac{\Delta V}{2kT_o}\right)$, E_{cr} étant le champ critique pour lequel la vitesse de gain d'énergie des électrons est égale à la vitesse de perte ; ΔV est la valeur de l'abaissement de la bande interdite provoqué par la présence des niveaux étrangers et T_o la température de l'isolant. On obtient alors :

$$I = \sigma_o \frac{V}{d} \exp\left[(W/\Delta V)(V^2/E^2_{cr} d^2) \right]$$

Soit : $\log I/V \simeq V^2$. En fait, pour des diodes épaisses ($d > 300$ Å) et des tensions fortes, on peut écrire, $\log I \simeq \sqrt{V}$. On retrouve donc les résultats expérimentaux, ce qui montre qu'ils ne sont pas dûs à un simple effet Schottky. Une comparaison avec l'expérience a pu être faite en utilisant le Mylar (25) et la silice ; on constate alors que cette théorie n'est pas sûre. En outre, des doutes sur la validité des hypothèses de O'Dwyer ont été émis (26), notamment en ce qui concerne le domaine de température des électrons où la formule de Frölich s'applique.

La loi de variation $\log \omega = a \sqrt{V}$ peut également être interprétée en supposant que les électrons, provenant des électrodes, passent à travers l'isolant par l'intermédiaire d'impuretés ionisées. On peut écrire :

$$J = e N_d \tau^{-1}$$

où N_d est la densité des sites donneurs et τ^{-1} la probabilité d'émission à partir de l'un de ces sites. Dans le cas de l'effet Poole-Frenkel on a (figure 4) (27) (28) :

$$\Delta E = \left(\frac{e^3 E}{\pi \epsilon_r \epsilon_o}\right)^{1/2} = \beta E^{1/2}$$

Soit :

$$\tau^{-1} = \nu_o \exp \frac{-(E_I - \beta E^{1/2})}{kT}$$

ν_o correspond à la fréquence de vibration des électrons.
On en déduit :

$$J = e N_d \nu_o \exp - \frac{E_I}{kT} \exp \beta E^{1/2}/kT$$

Cette relation a pu être vérifiée pour l'oxyde de silicium (29). Cependant, en règle générale, il est difficile de mettre en évidence un tel processus d'émission, car celui-ci dépend beaucoup de la position des niveaux d'impuretés dans la bande interdite de l'isolant.

En conclusion, plusieurs modèles ont été proposés afin d'interpréter les caractéristiques expérimentales $I = f(V)$. Aucun de ces modèles n'est complètement satisfaisant car ils sont souvent trop simplifiés et ne rendent pas compte des phénomènes qui peuvent se produire simultanément. Notons d'autre part, qu'il existe une incertitude sur la valeur de la permittivité des matériaux isolants employés (30) (31). Enfin, la masse effective des électrons peut varier lorsque ceux-ci franchissent une surface de séparation métal-isolant (32).

2-3 - Caractéristiques électriques avec résistance négative -

Nous allons exposer maintenant les diverses théories élaborées pour expliquer les courbes $J = f(V)$, qui traduisent un effet de résistance différentielle négative. Auparavant, nous

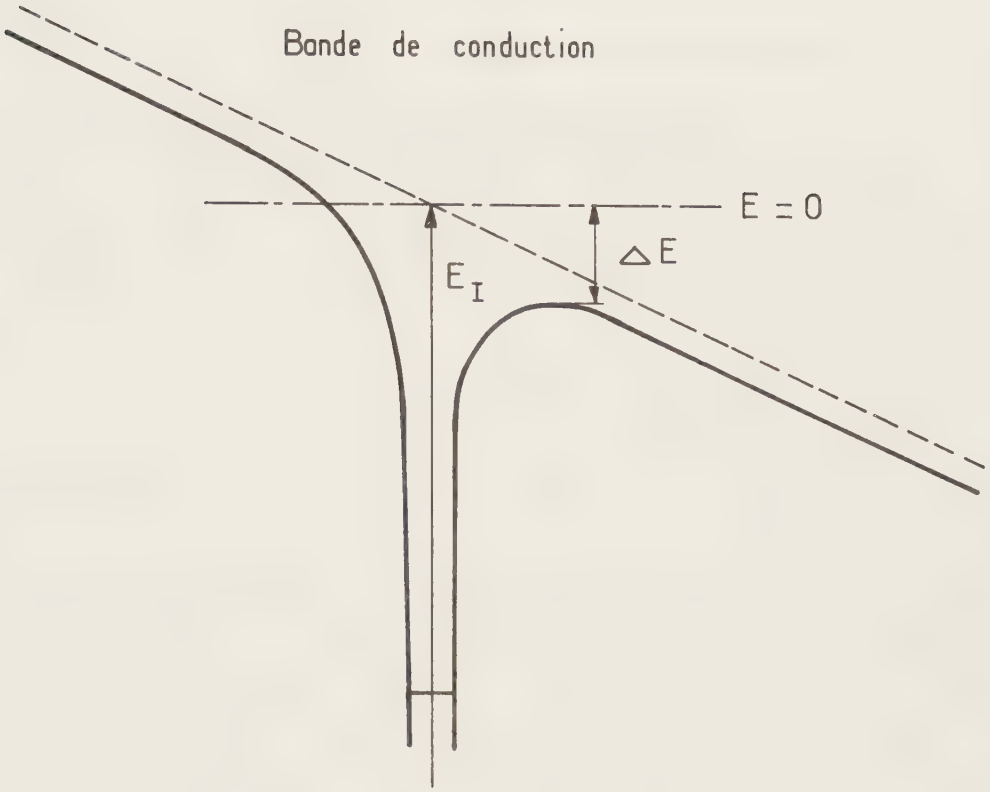


Fig: 4

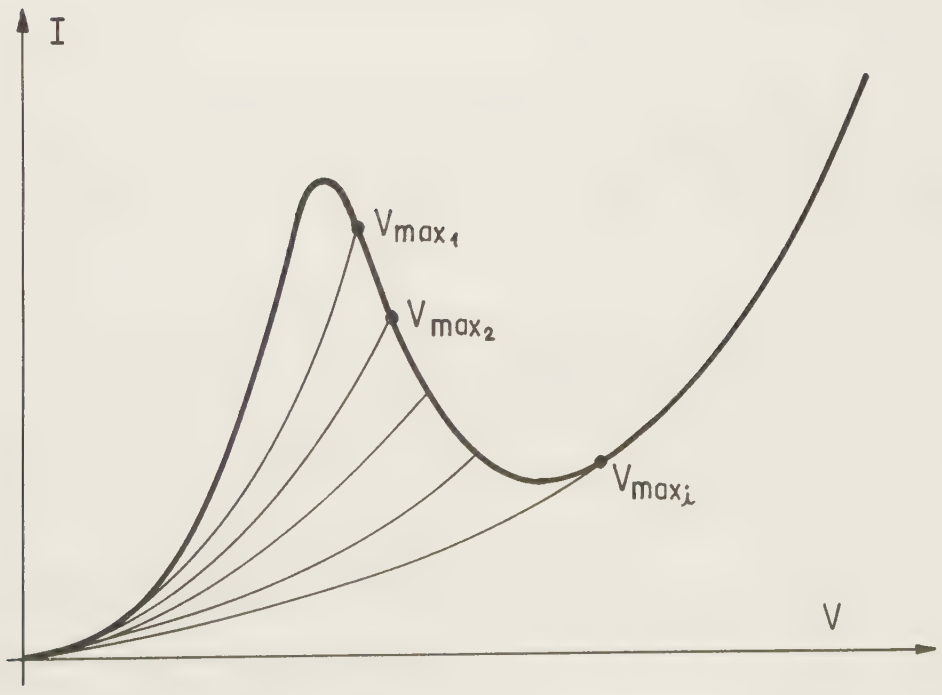


Fig: 5

donnerons les caractéristiques expérimentales de cet effet.

2-3-1 - Caractéristiques expérimentales de l'effet de résistance négative -

Les conditions, pour lesquelles on peut obtenir un effet de résistance différentielle négative, sont encore mal connues, car elles dépendent de la valeur de l'épaisseur de l'oxyde, du procédé de fabrication de celui-ci, ainsi que de la valeur maximale de la tension appliquée. Nous allons tout d'abord définir comment les paramètres expérimentaux, tels que la température, la pression etc., modifient l'effet de résistance négative. (33) (34) (35) (36).

L'effet de résistance négative n'apparaît pas dès que la tension croît pour la première fois ; il nécessite une "formation" (*) de la structure. Il faut pour cela que, lors d'une augmentation de la tension de 0 à V d'une manière lente, V ait une valeur suffisamment élevée ; on peut alors enregistrer, pendant la décroissance de la tension de V à 0 , un maximum du courant. I_M, appelé communément "courant de pic", précédé d'un minimum ou "courant de vallée".

La valeur V_M de la tension pour laquelle se produit le maximum du courant ne dépend pas de l'épaisseur de l'oxyde, ce que Hickmott a pu observer en faisant varier cette dernière de 300 Å à 900 Å (38).

La caractéristique courant-tension dépend très peu de la température, mais, si l'on envisage des températures de l'ordre de 200 °K, la résistance négative peut diminuer et même disparaître (38).

Si les diodes sont plongées dans une atmosphère gazeuse, la caractéristique électrique peut présenter un effet de résistance négative. Ce dernier ne se produit plus lorsque l'atmosphère contient de l'oxygène avec une pression partielle suffisamment élevée (entre 10^{-1} et 10^{-2} torr) (37) (38).

La valeur de I_M dépend de la nature des électrodes métalliques (39).

Lorsqu' on fait varier la tension de 0 à V_{MAX}, d'une manière suffisamment rapide, les valeurs maximums du courant obtenu, lorsque V_{MAX} varie, se placent sur une courbe dont la pente est négative (figure 5).

La valeur de la tension correspondant au "courant de vallée" paraît varier linéairement en fonction de l'épaisseur de l'isolant (40).

(*) Nous avons préféré employer cette expression, plutôt que le terme "formage" couramment utilisé.

En conclusion, les courbes I = f(V) que l'on obtient peuvent :

soit être continuellement croissantes.

- soit traduire l'apparition d'une résistance différentielle négative

Cette dernière est soumise aux quelques règles énoncées ci-dessus D'autres experiences ont été faites afin de préciser les paramètres qui peuvent intervenir lors des expérimentations ; nous les décrirons plus loin.

2-3-2 - Rappel des études théoriques existantes -

Il existe quatre types d'interprétation de l'effet de résistance différentielle négative. Nous allons les rappeler ici.

2-3-2-1 - Theorie de la double injection -

Cette théorie implique l'existence, dans la bande interdite de la couche isolante, d'une bande étroite d'impuretés ionisées dont la position est telle que les électrons du métal peuvent la traverser sans énergie d'activation. La création de la bande d'impuretés correspond à la "formation" de la structure (41) (42) (43).

D'autre part, on admet la présence, dans la bande interdite de l'isolant d'un niveau de pièges à trous qui, pour $V < V_M$, est rempli par des électrons provenant de la bande de valence. Les porteurs de charges mobiles sont alors des électrons qui passent d'un site à un autre et traversent ainsi la couche diélectrique.

Pour une valeur de la tension supérieure à V_M, les impuretés ionisées peuvent être neutralisées par des électrons issus du niveau de pièges à trous Si le nombre des sites neutralisés par unité de temps est supérieur au nombre de sites subissant, par exemple, une ionisation par choc, le courant électronique décroît.

Le modèle proposé par Hickmott permet de donner une interprétation de l'effet de résistance négative ; toutefois, il est nécessaire que les divers niveaux d'impuretés soient correctement situés dans la bande interdite du diélectrique. Or il peut arriver qu'une telle condition ne soit pas remplie car la structure des couches isolantes utilisées est le plus souvent amorphe.

2-3-2-2 - Interprétation de Simmons -

Le processus de "formation" de la diode consiste essentiellement dans l'injection à l'intérieur de l'isolant, d'ions métalliques qui sont des centres donneurs (44) Ces centres créent une bande large d'états localisés dans la bande interdite du diélectrique, ce qui est principalement dû à la structure amorphe de ce dernier. Le schéma des bandes est représenté sur la figure 5 Les para-

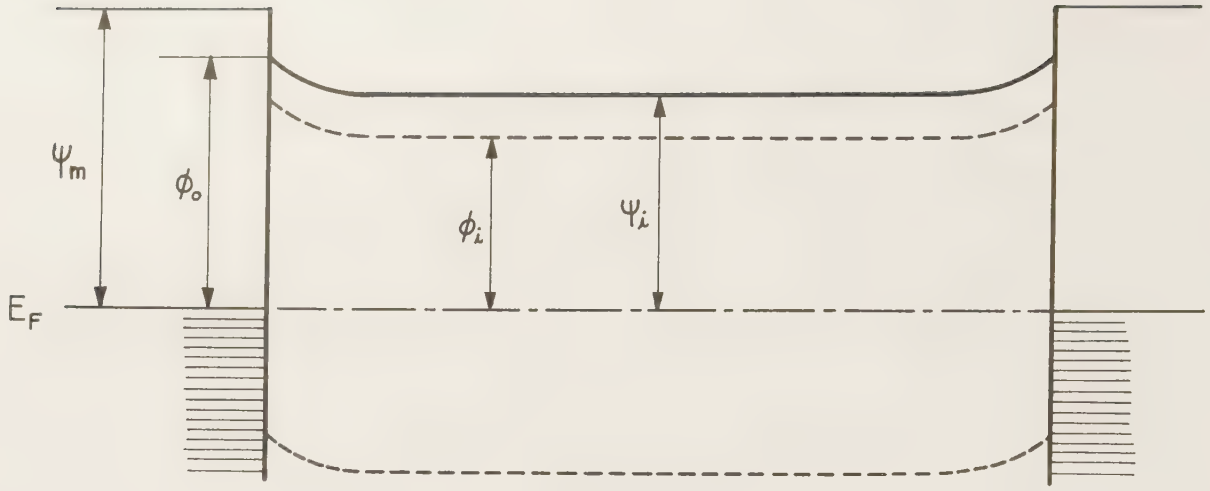


Fig: 6

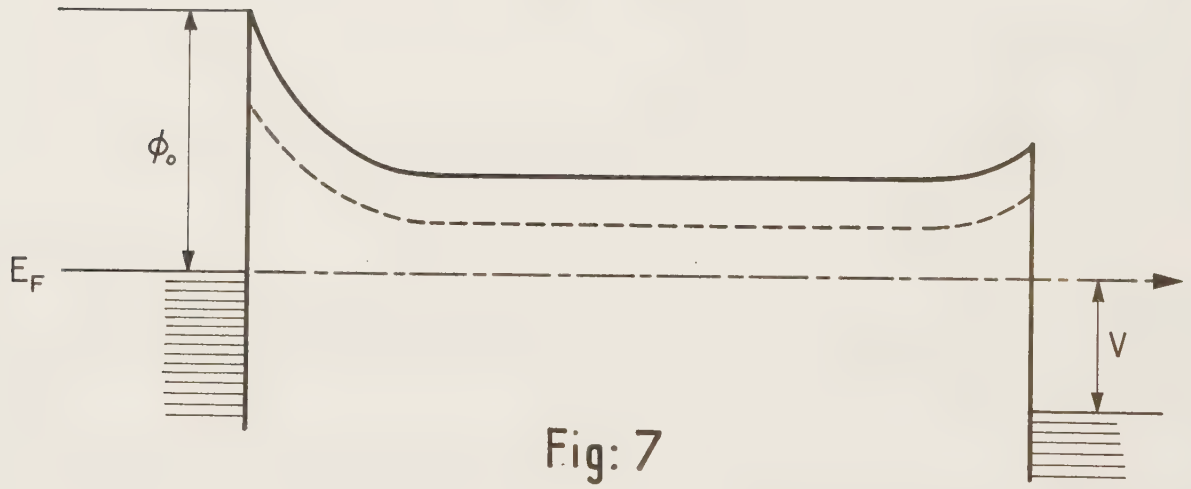


Fig: 7

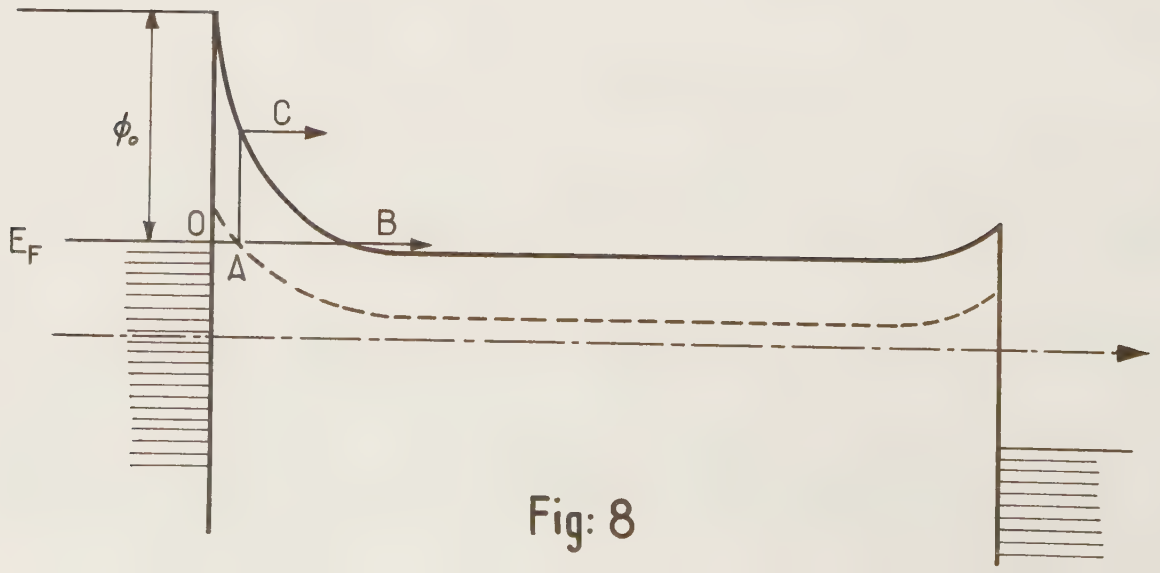


Fig: 8

mètres ψ_i et φ_i sont les énergies correspondant respectivement au bas de la bande de conduction de l'isolant et au haut de la bande des états localisés. Ces énergies sont exprimées en électrons-volts et mesurées à partir du niveau de Fermi de l'électrode négative.

Tant que la tension appliquée est telle que $V < \varphi_i$, les électrons traversent l'isolant par l'intermédiaire des centres donneurs (figure 7). Lorsque $V > \phi_i$ (figure 8), les électrons ne peuvent plus traverser la barrière au-delà du point A et par conséquent ne contribuent plus au courant. En fait, ils peuvent être thermiquement excités et suivre le trajet OAC, lorsque la valeur de la tension est suffisamment grande. On obtient la densité de courant, en calculant la probabilité de transition d'un site à un autre à travers la barrière de potentiel qui existe entre chacun de ces sites.

Pour $V < \phi_i$, on a :

$$J = B \exp\left[-1{,}025 s (\phi_o - \frac{1}{2} E_o s)^{1/2} \right] \operatorname{sh}\left[0{,}128 \delta s^2 V / (\varphi_o - \frac{1}{2} E_o s)^{1/2} \right] \quad [6]$$

s est assimilé à la distance entre deux ions. On a aussi, $\delta = (\frac{eN}{\epsilon_r \epsilon_o})^{1/2}$, où N est la densité des ions ; E_o est le champ électrique près de la cathode.

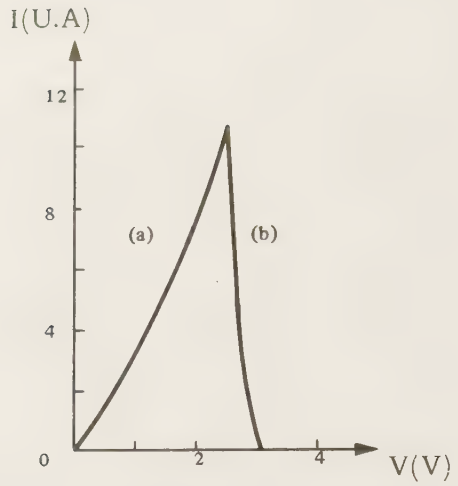
Pour $V > \phi_i$, on trouve :

$$J = B \exp\left[-1{,}025 s (\phi_o + V - \phi_i - \frac{1}{2} E_o s)^{1/2} \right] \operatorname{sh}\left[0{,}128 \delta s^2 V / (\phi_o + V - \phi_i - \frac{1}{2} E_o s)^{1/2} \right] \quad [7]$$

Simmons obtient la courbe $J = f(V)$ représentée sur la figure 9, en prenant, $\varphi_o = 3eV$, $\phi_i = 2eV$, $s = 20$ Å, $\delta = 10^{-2}$ Å^{-1}, $E_o = 10^7$ V/m.

La valeur du courant devrait être maximum pour $V = \phi_i$.

Le calcul dont nous venons de rappeler les résultats, ne fait intervenir que la première barrière de potentiel, comptée à partir de la cathode et située entre cette électrode et le premier site donneur ; il est effectué à l'aide de la méthode B.K.W. Toutefois, dans ce cas, l'usage de cette méthode d'approximation pour évaluer les probabilités de transition est certainement discutable (45) En outre, Simmons ne tient pas compte dans son calcul d'un trajet possible OAB (figure 8). Si on appelle λ la largeur de la région où la chute de tension se produit, près de la cathode, l'auteur montre que $\lambda = 2/\delta$. La valeur de λ est donc indépendante de l'épaisseur de l'isolant et du champ appliqué. Lorsque $N = 10^{25}$ m^{-3} et $\epsilon_r = 4$ on a, $\delta = 2.10^{-8}$ m^{-1}, soit $\lambda = 100$ Å. Il est facile de montrer, lorsque $V > \varphi_i$, que la distance OB, entre le haut de la bande des états créés par les impuretés et la bande de conduction de l'alumine, est de l'ordre de grandeur du paramètre s.



(a) Equation[6]

(b) Equation[7]

Fig: 9

Le courant ne décroît donc que pour une tension appliquée vérifiant l'inégalité :

$$\phi_i < V < \Psi_i$$

D'autre part, on a certainement, pour une diode donnée, $\Psi_i - \phi_i = C^{te}$. En effet, cette différence ne dépend, à température constante, que de la structure de l'isolant employé et de la nature des électrodes métalliques : la valeur de la tension pour laquelle le minimum du courant se produit ne dépend donc pas de l'épaisseur de la distance interélectrodes; cette conclusion ne semble pas être en accord avec les résultats expérimentaux.

En conclusion, si le modèle adopté par Simmons permet d'expliquer correctement l'invariance de la tension V_M en fonction de l'épaisseur de l'isolant, il n'est cependant pas utilisable pour interpréter les variations du "courant de vallée" avec cette épaisseur. D'autre part, les calculs sont effectués à partir d'un schéma très simplifié qui exclut, par exemple, une transmission des électrons à travers une suite de puits de potentiel (46) (47) (48).

2-3-2-3 - Théorie du courant ionique -

Cette théorie a été élaborée par Barriac, Pinard et Davoine (49). La densité de courant est de nature ionique et non électronique. La caractéristique courant tension peut être décomposée en quatre zones. Tout d'abord, l'isolant est le siège de claquages localisés lorsque la tension croît. Des atomes diffusent donc sous l'action du champ électrique (région I) et la densité de courant est de la forme $J = A \exp(\alpha V)$, où A est une constante positive et α un paramètre qui dépend

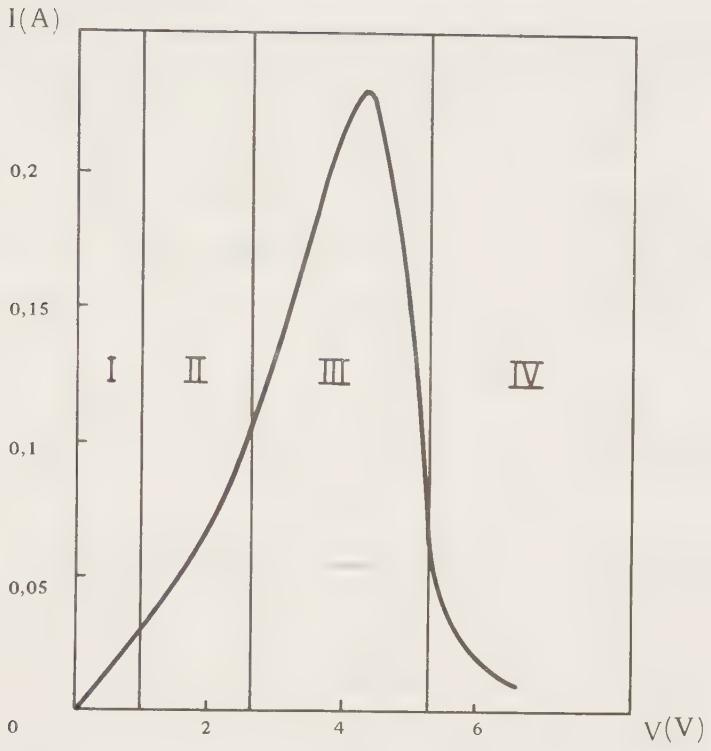


Fig: 10

de la valeur de V. En effet, les ions créent aux abords de la cathode une charge d'espace, de telle sorte que la tension est appliquée aux bornes d'un domaine, d'épaisseur δ , du diélectrique. A partir d'une certaine valeur de la charge d'espace, δ se stabilise et est égal à Δ (région II).

Le rapport V/Δ étant très grand, il se produit une émission par effet tunnel, à partir de la cathode ; on a alors : $\alpha = a = f(1/\Delta)$. Dans la zone III, les électrons forment avec les porteurs de charge positive, des paires électriquement neutres ; on obtient donc une diminution de la densité de courant (figure 10) :

$$J = A \exp(aV) - B V^2 \exp(-\frac{b}{V}) \qquad [\ 8\ ]$$

Les coefficients B et b dépendent de Δ et sont par conséquent constants.

Lorsque la valeur de J diminue, la charge d'espace décroît, ce qui entraîne une variation de δ avec le champ électrique ; on peut écrire, $\mathcal{B}$ et β étant fonction de V (région IV) :

$$J = A \exp(\alpha V) - \mathcal{B} V^2 \exp(-\frac{\beta}{V})$$

Cette théorie, qui fait appel à une conduction de type ionique liée à la création de cavités localisées au niveau de l'une des électrodes (37) (50), semble en contradiction avec celle que nous avons exposée précédemment. On a ici un transport de matière d'une électrode à l'autre ; ceci peut d'ailleurs donner une explication au phénomène de destruction de l'électrode supérieure, lorsque cette dernière est polarisée positivement. Cependant, étant donné la valeur importante du courant I , il semble que ce phénomène devrait être beaucoup plus rapide que celui que l'on peut constater expérimentalement.

A une fréquence élevée N et pour une tension appliquée maximum V_{MAX}, la condition proposée par les auteurs est :

$$I_{r\ f\ max} = I_{a\ f\ max}$$

$I_{r\ f\ max}$ est le courant ionique obtenu pour $V = V_{MAX}$ (les paires neutres formées par les ions et les électrons n'ont plus le temps de se dissocier lorsque N est suffisamment grand) et $I_{a\ f\ max}$ est la différence entre le courant ionique et électronique (équation 8). Cette relation conduit à une valeur de la densité de courant telle que :

$$J = \left[A - B V^2_{MAX} \exp\left(- a V_{MAX} - \frac{b}{V_{MAX}}\right) \right] \exp(a V)$$

On trouve alors des courbes, $J = f(V_{MAX}, V)$, qui ont pour enveloppe la caractéristique statique $J = f(V)$. Cependant, il paraît peu probable, lorsque N augmente, que la conduction soit de type ionique ; la condition énoncée ci-dessus ne peut donc plus être vérifiée.

2-3-2-4 - Théorie de Cachard (51) -

Celle-ci utilise et confirme la théorie proposée par Dearnaley (52). La "formation" de la diode correspond à la création de filaments conducteurs dans l'isolant qui peuvent s'étendre de l'anode à la cathode (53). Les chaînes d'atomes conductrices peuvent alors se rompre sous l'action de la chaleur dégagée par effet Joule ; ceci entraîne une diminution du courant électronique mesuré dans le circuit de polarisation. L'existence des filaments n'a pas pu être mise en évidence expérimentalement, ceux-ci ayant un rayon de l'ordre de 10 Å . Cependant, Cachard a montré que la couche diélectrique présente une texture fibreuse, dont l'orientation est parallèle à celle du champ électrique.

On peut alors associer à chacun des filaments une température T , celle du milieu dans lequel ils sont plongés étant T_o .

Dans un état stationnaire, si T_M est la température maximum pour laquelle il n'y a pas de rupture des chaînes, seuls les filaments dont la résistance est supérieure à R_{min} existent. On a, pour la tension V :

$$R_{min} = \alpha \tau_c V^2 / (T_M - T_o)$$

Les coefficients α et τ_c caractérisent l'échauffement et le refroidissement des filaments.
Le courant est alors :

$$I = \int_{R_{min}}^{\infty} N \frac{V}{R} P(R)\, dR \quad ,$$

où N est le nombre de chaînes et P(R) la probabilité de distribution des diverses résistances R. La forme des caractéristiques expérimentales, I = f(V), conduit à prendre pour $\frac{P(R)}{R}$ une fonction triangulaire. La courbe théorique I = f(V) calculée en tenant compte d'une telle distribution est semblable aux tracés expérimentaux. Ce modèle permet en outre d'interpréter les variations de la résistance négative avec la fréquence de la tension de polarisation et avec la pression d'oxygène. Cependant, si on calcule la fonction P(R)/R, à l'aide des valeurs expérimentales de I et de V, on constate que pour $V < V_M$, on a $P(R)/R < 0$. Cachard attribue cette anomalie à un phénomène secondaire dont il est à notre avis nécessaire de préciser la nature.

3 - CONCLUSION -

Les diverses théories qui ont été élaborées afin d'expliquer le phénomène de résistance négative, ne sont pas complètement satisfaisantes. En effet, certaines de ces théories utilisent des hypothèses qui ne sont pas en accord avec la nature de la structure des isolants employés ou avec le type de conductibilité qui s'y établit. Les théories faites à partir de modèles qui paraissent pouvoir être justifiés, donnent lieu à des calculs trop simplifiés. Ceux-ci ne tiennent pas compte de tous les phénomènes qui peuvent intervenir et ont une validité discutable.

Cependant, pour toutes ces théories, il semble que l'effet de résistance négative soit lié à une distribution particulière de charges électriques, d'origine ionique, à l'intérieur de l'isolant. On peut alors distinguer les modèles pour lesquels cette distribution est invariante au cours du tracé des caractéristiques courant-tension et ceux pour lesquels cette distribution se modifie.

Au cours de l'étude expérimentale et théorique que nous exposerons dans les chapitres suivants, nous avons voulu d'une part, mettre en évidence le type de distribution de charges qui

permet d'obtenir la résistance négative et d'autre part, vérifier si cette distribution varie avec la ten sion de polarisation appliquée.

En utilisant les résultats de nos expériences, nous avons donc cherché l'allure de la barrière de potentiel pour plusieurs points de la caractéristique courant-tension des diodes, celles-ci étant soumises à diverses conditions expérimentales. Les modifications de l'expression analytique de la forme de la barrière nous a alors permis d'en déduire l'évolution de la distribution des charges et d'en donner une interprétation.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE

Nos expériences ont eu pour but de mettre en évidence les principaux phénomènes qui conditionnent l'apparition de l'effet de résistance différentielle négative.

Ainsi, afin de préciser le processus de formation des diodes, nous avons étudié deux types de structures symétriques qui se différencient par la nature de leurs électrodes métalliques.

Nous avons, en effet, choisi deux métaux dont les coefficients de diffusion, dans un même oxyde, sont très différents. Nous avons donc réalisé des diodes Al-Al_2O_3-Al et Au-Al_2O_3-Au ; la valeur de l'épaisseur de la couche isolante est comprise entre 400 Å et 800 Å.

Nous avons étudié l'allure des caractéristiques électriques courant-tension, ainsi que leur modification avec la valeur de la pression partielle d'oxygène qui règne à l'intérieur de l'enceinte, dans laquelle sont plongées les diodes. Nous avons également effectué des mesures de capacité en fonction de la tension de polarisation appliquée; en effet, de telles mesures rendent compte des variations de distribution de charges électriques présentes dans la masse d'un matériau.

Voyons tout d'abord le procédé de réalisation des structures, ainsi que le montage électrique qui nous a permis d'enregistrer les caractéristiques courant-tension.

1 - REALISATION DES DIODES M.I.M. ET TRACE DES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES COURANT-TENSION -

Les diodes sont réalisées sur des lames couvre-objets de microscope. Les électrodes métalliques sont préparées par évaporation sous une pression de 10^{-6} torr, à partir de filaments de tungstène, de 6/10mm de diamètre, chauffés par un courant électrique. L'isolant employé a toujours été de l'alumine, obtenue en vaporisant de l'aluminium sous atmosphère raréfiée d'oxygène (54) Cette méthode permet de disposer d'un oxyde amorphe, de très bonne tenue mécanique et dont la permittivité, mesurée dans l'air, est égale à celle de l'aluminium oxydé anodiquement. La pression d'oxygène et des gaz résiduels est mesurée à l'aide d'une jauge ionique. Cette pression est fixée entre 5.10^{-4} et 10^{-3} torr pendant le dépôt de l'alumine. La distance entre l'évaporateur d'aluminium et le support de couche est de 17 cm ; la vitesse de dépôt est alors d'environ 5 Å par seconde. Les difficultés de réalisation sont dues uniquement aux variations de température des filaments évaporateurs. Ces variations doivent être très faibles, ce qui nécessite d'avoir toujours la même répartition en poids des cavaliers d'aluminium. D'autre part, le chauffage doit être effectué par une augmentation lente de la tension d'alimentation, de façon à obtenir un dégazage progressif et une répartition homogène de la température.

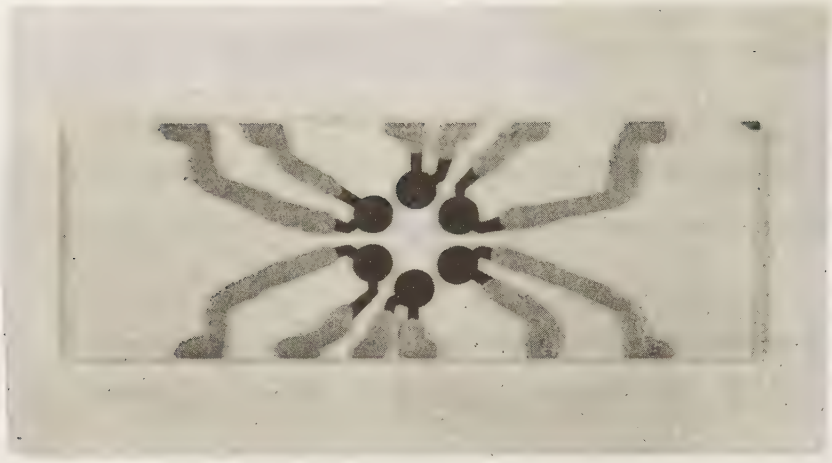


Fig: 11 a

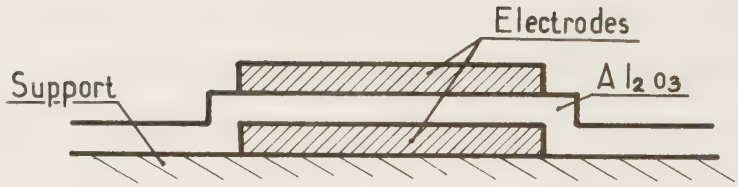


Fig: 11_b

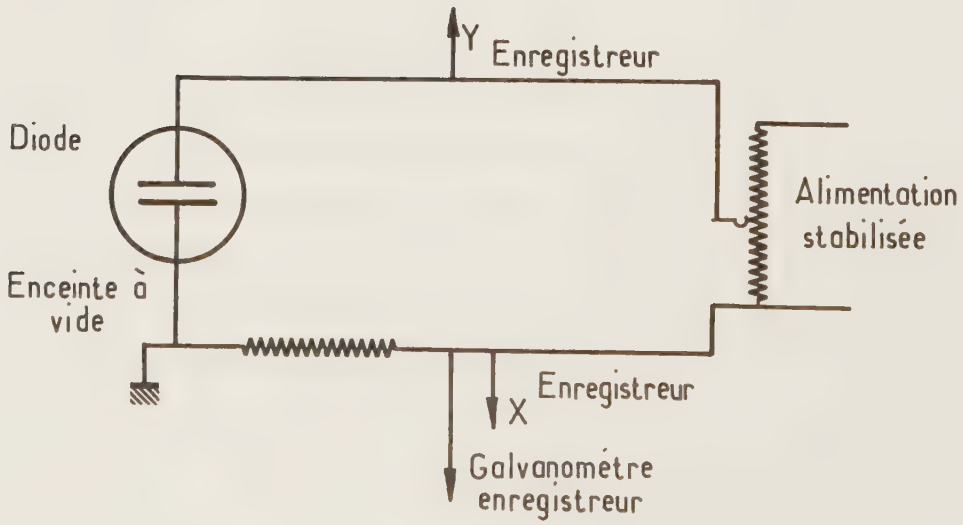


Fig: 12

Plusieurs écrans,actionnés de l'extérieur de l'enceinte à vide à travers des passages étanches, permettent la réalisation simultanée de six diodes (figures 11a et 11b). Les zones de contacts électriques des diodes sont renforcées par une peinture à la laque d'argent.

Les tracés des caractéristiques électriques I = f (V) sont effectués à l'aide d'un enregistreur XY Sefram (figure 12) Le balayage de la tension (variation de la tension de 0 à V et V à 0) est réalisé en utilisant un potentiomètre Sagem (linéarité 0,5 %) lié à un moteur qui permet sa rotation automatique. La durée du balayage est de 20 secondes. D'autre part, l'étude de la variation de l'intensité du courant I en fonction du temps nécessite l'emploi d'un galvanomètre enregistreur.

Nous avons fabriqué deux types de structures qui sont d'une part, Al-Al_2O_3-Al et d'autre part , Au-Al_2O_3-Au. Nous donnerons tout d'abord les résultats des expériences effectuées sur les diodes Al-Al_2O_3-Al. L'exposé a été divisé en deux parties, correspondant respectivement à l'étude des caractéristiques électriques sans effet de résistance négative et avec effet de résistance négative.

2 - DIODE Al-Al_2O_3-Al -

2-1 - Caractéristiques électriques sans résistance négative -

Les caractéristiques électriques continuellement croissantes, peuvent être obtenues à l'air ou sous vide. Elles ont l'allure représentée sur la figure 13. La courbe I= f (V) ne devient stable qu'après un certain nombre de balayages de la tension appliquée. Il est d'ailleurs possible de préciser ce phénomène en mesurant, en fonction du temps, le courant I, pour une tension V donnée (figure 14). Si on inverse la polarité de la structure, la courbe I= f (V) subit une évolution semblable à celle que l'on peut constater sur la figure 13 (figure 15).

La figure 16 représente la variation de log I, en fonction de $\sqrt{V}$, pour 5,3 volts $< V <$ 9 volts ; on obtient, dans le domaine de tension envisagé, log I = a $\sqrt{V}$ + b. Les valeurs du paramètre a varient peu d'un balayage à un autre tandis que le coefficient b diminue. On trouve : $a \simeq 0{,}7\ V^{-1/2}$

Nous verrons plus loin comment on peut interpréter l'évolution, en fonction du temps, des caractéristiques électriques. I= f(V).

2-2 - Caractéristiques électriques avec résistance négative -

Une diode, Al-Al_2O_3-Al , placée dans une enceinte sous une pression inférieure à 10^{-2} torr, peut avoir une caractéristique électrique qui présente un effet de résistance négative, lorsque la tension appliquée est suffisamment élevée et si sa fréquence est de l'ordre de 0,1 Hz. Notons qu'il

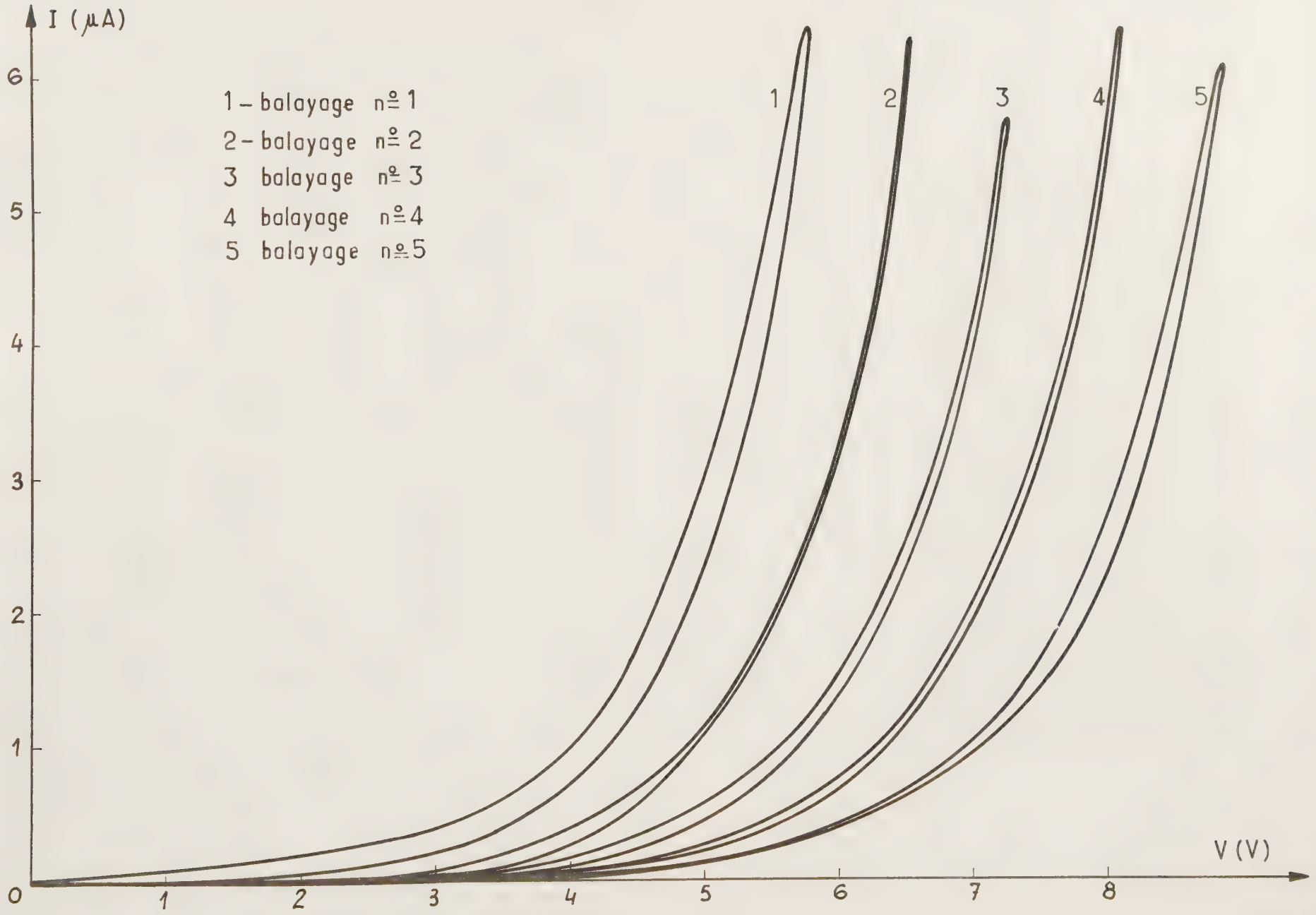

I (μA)
6
5
4
3
2
1
0
1 – balayage n° 1
2 – balayage n° 2
3 balayage n° 3
4 balayage n° 4
5 balayage n° 5
1
2
3
4
5
V (V)
1
2
3
4
5
6
7
8

Fig: 13

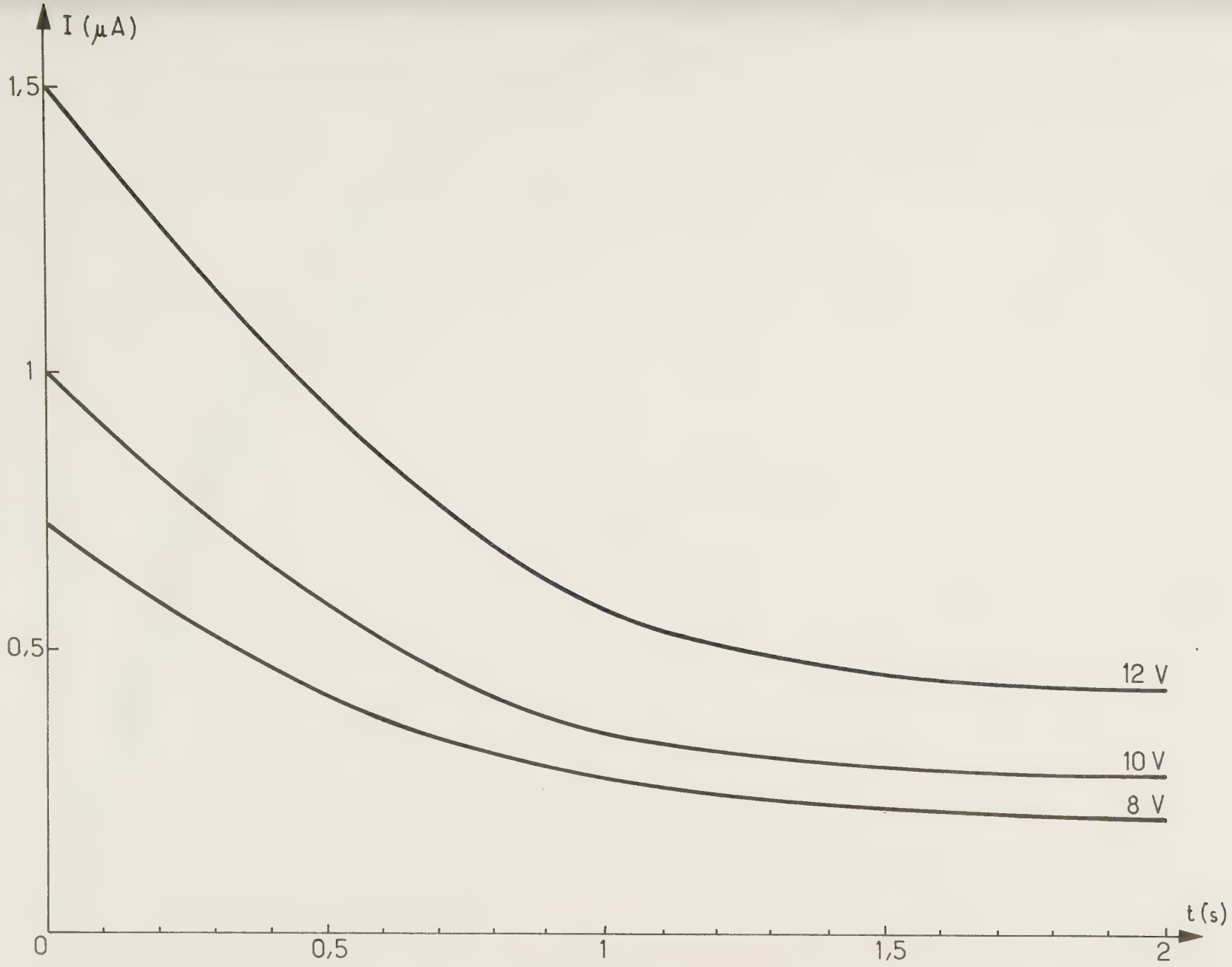


Fig: 14

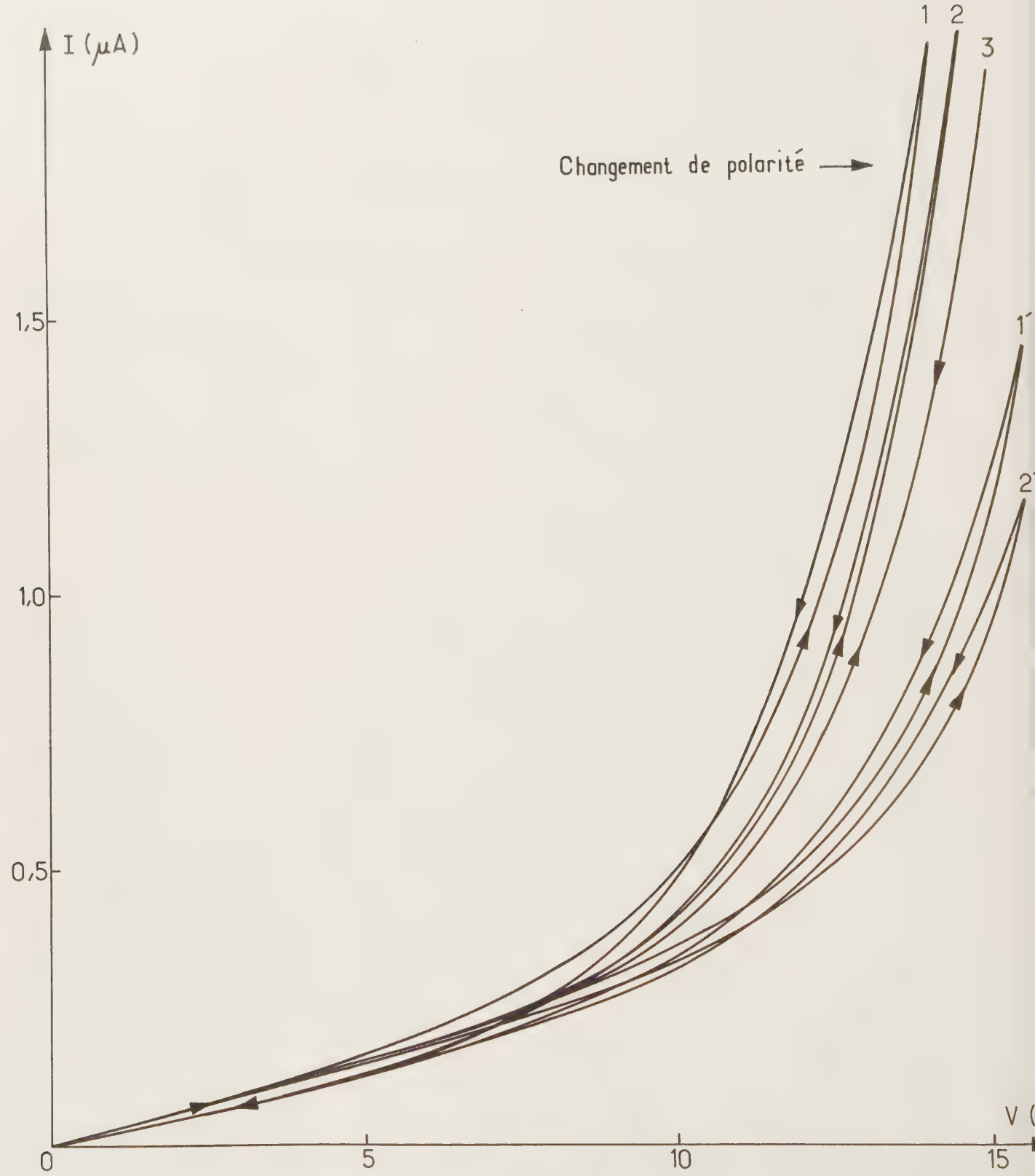


Fig: 15

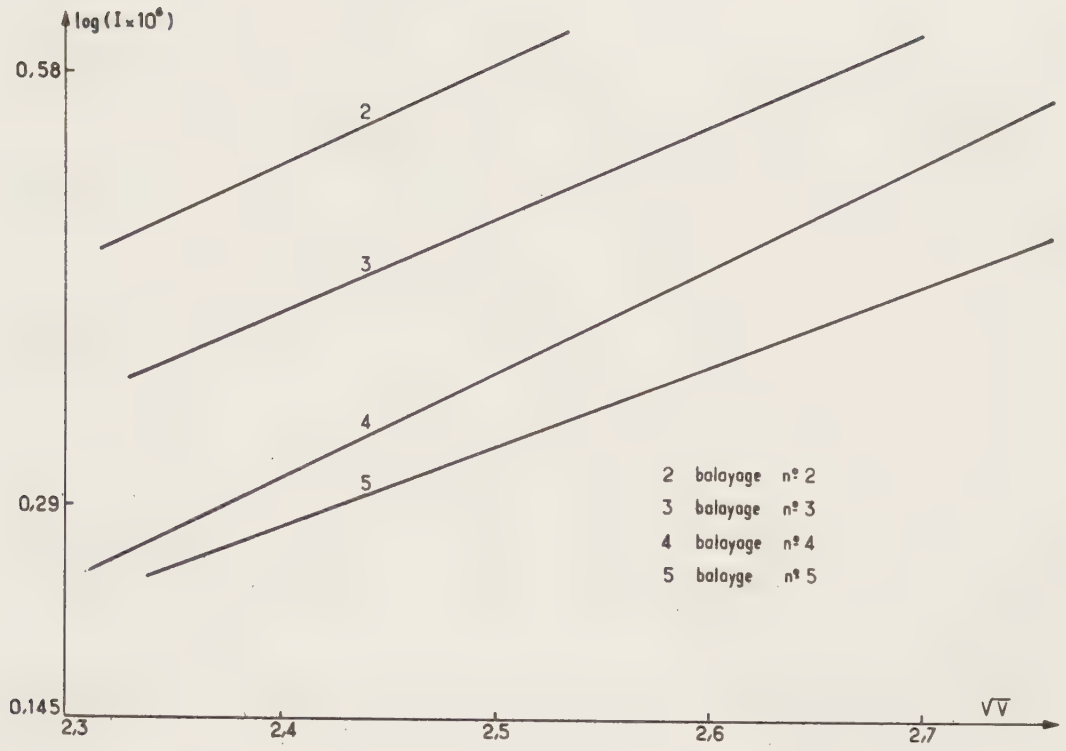

log (I x 10⁶)
0,58
0,29
0,145
2
3
4
5
2 balayage nº 2
3 balayage nº 3
4 balayage nº 4
5 balayage nº 5
√V
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7

Fig: 16

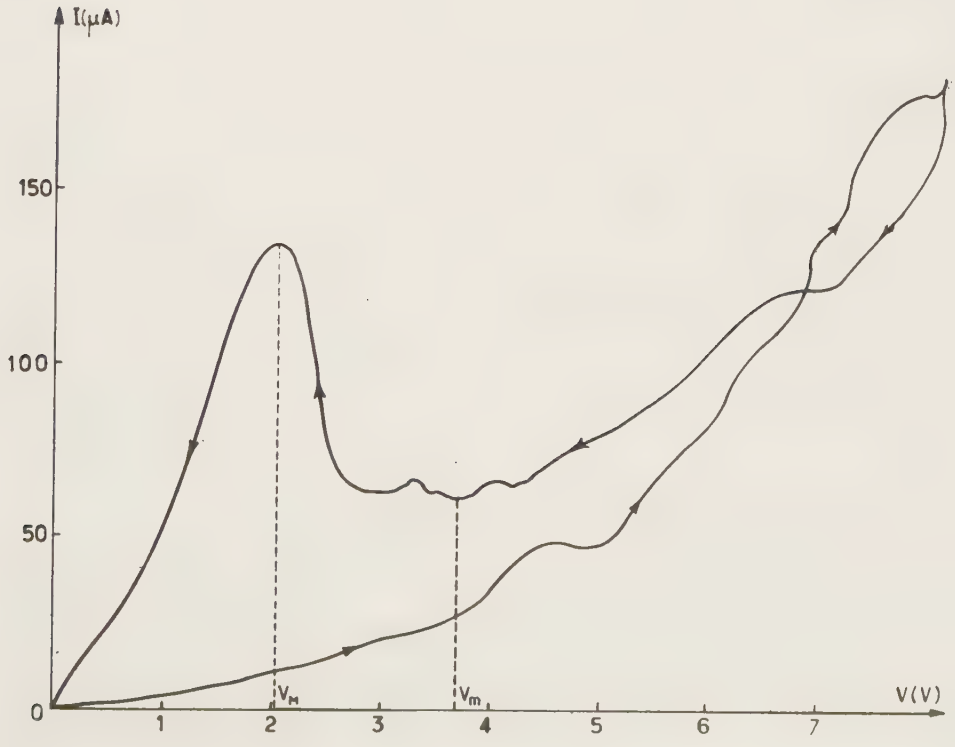

I(μA)
150
100
50
0
V(V)
1
2
3
4
5
6
7
V_M
V_m

Fig: 17

faut effectuer plusieurs balayages de la tension appliquée avant que cet effet apparaisse. Celui-ci se produit le plus souvent lors de la décroissance de V (figure 17) ; l'amplitude du courant augmente alors lorsque la tension est inférieure à une valeur particulière V_m. Toutefois, la reproductibilité des courbes, pour une même diode, n'est pas très bonne ; en effet, la tension V_M varie d'un balayage à un autre (figure 18). D'autre part, les tracés obtenus lors de l'augmentation ou de la diminution de la tension sont différents. La tension V_M est plus élevée dans le cas où la tension appliquée croît (figure 19).

Il est parfois possible d'obtenir deux maximums du courant (figure 20).

Lorsque la fréquence N de balayage augmente, la résistance négative disparaît ; la valeur de I_M diminue lorsque $N > 1$ Hz. Au-dessus de $N = 30$ Hz, on obtient une caractéristique électrique continuellement croissante.

Au cours des balayages successifs, on constate une détérioration de l'électrode supérieure qui consiste en l'apparition de cloques et en un arrachage progressif du métal ; les photographies, (figures 21, 22) prises à l'aide d'un microscope métallographique, montrent ces détériorations. Signalons qu'il s'est quelquefois produit, au cours des tracés des courbes $I = f(V)$, une rupture du support de verre et cela suivant une droite passant par le centre de la diode.

3 - DIODE Au-Al_2O_3-Au -

Le procédé de fabrication de l'alumine que nous avons adopté nous a permis d'étudier des diodes Au-Al_2O_3-Au. En effet, nous n'étions pas obligé d'utiliser de l'aluminium pour réaliser l'une au moins des électrodes. Comme avec les structures Al-Al_2O_3-Al, nous avons enregistré deux types de courbes $I = f(V)$ dont nous allons donner ici les caractéristiques. Nous verrons également l'influence de la pression d'oxygène. Enfin, nous exposerons les résultats obtenus lors des mesures de capacité des diodes.

3-1 - Caractéristiques électriques sans résistance négative -

La pression étant supérieure à 10^{-2} torr, les caractéristiques électriques sont du même type que celles obtenues avec des structures Al-Al_2O_3-Al. La figure 23 donne les courbes $I = f(V)$, pour deux balayages successifs et les figures 24 et 25 représentent $\log I = a\sqrt{V} + b$, avec $5 \text{ volts} < V < 8 \text{ volts}$ et $1 \text{ volt} < V < 5 \text{ volts}$. On notera une variation de la valeur de a, pour $V = 3{,}4$ volts.

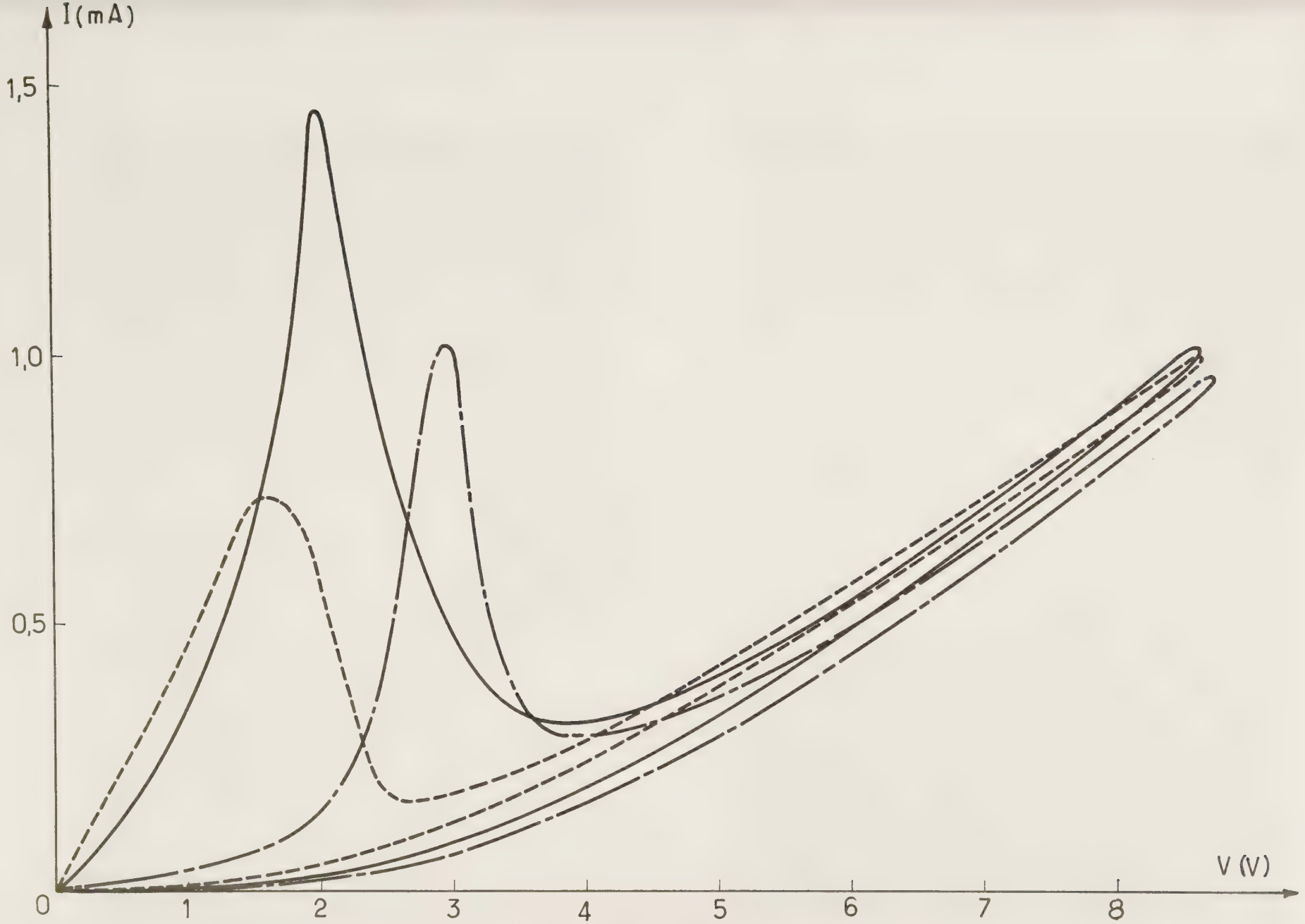


Fig: 18

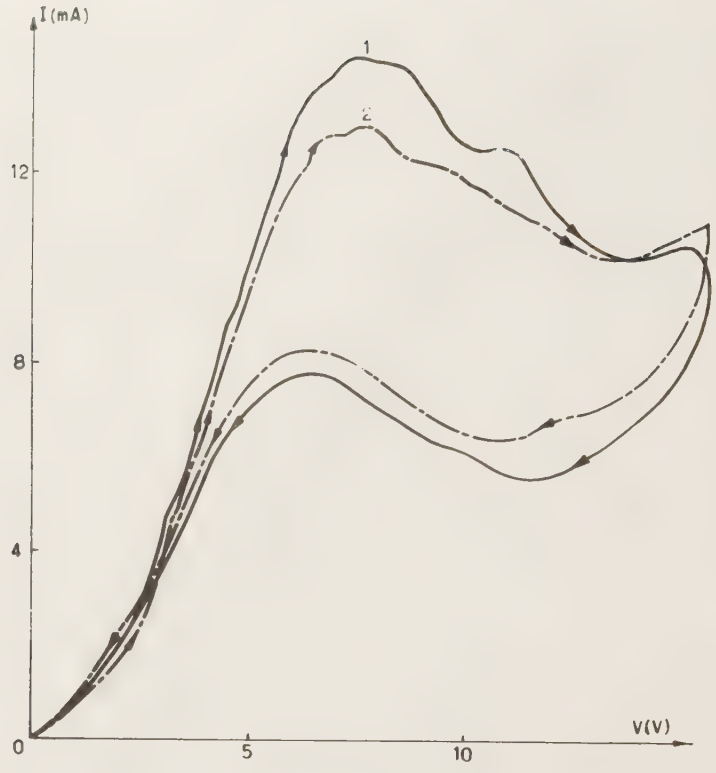


Fig: 19

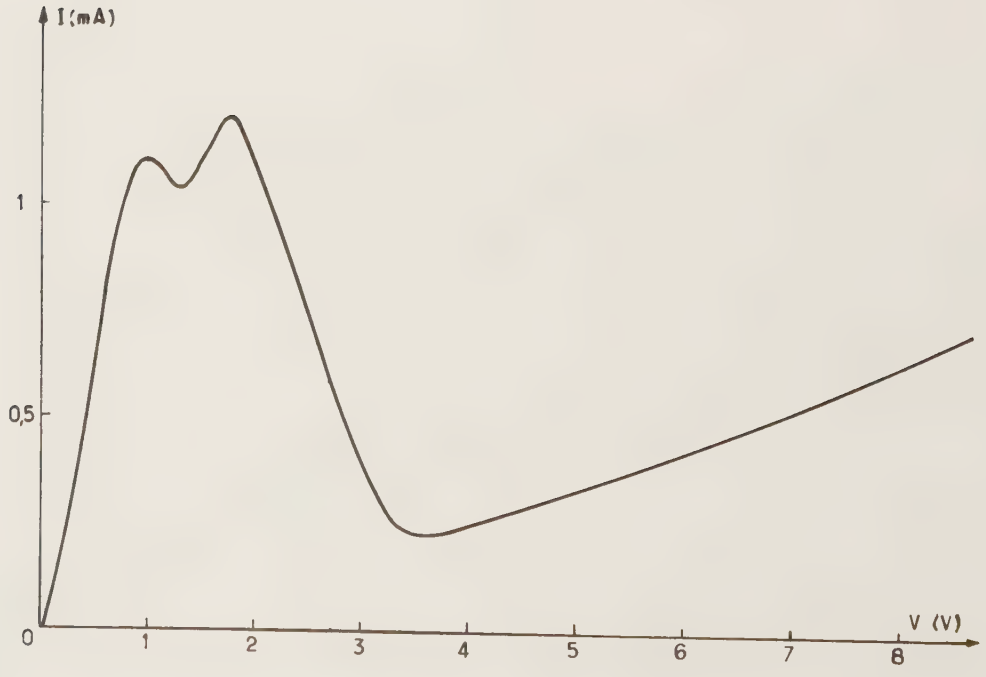


Fig: 20

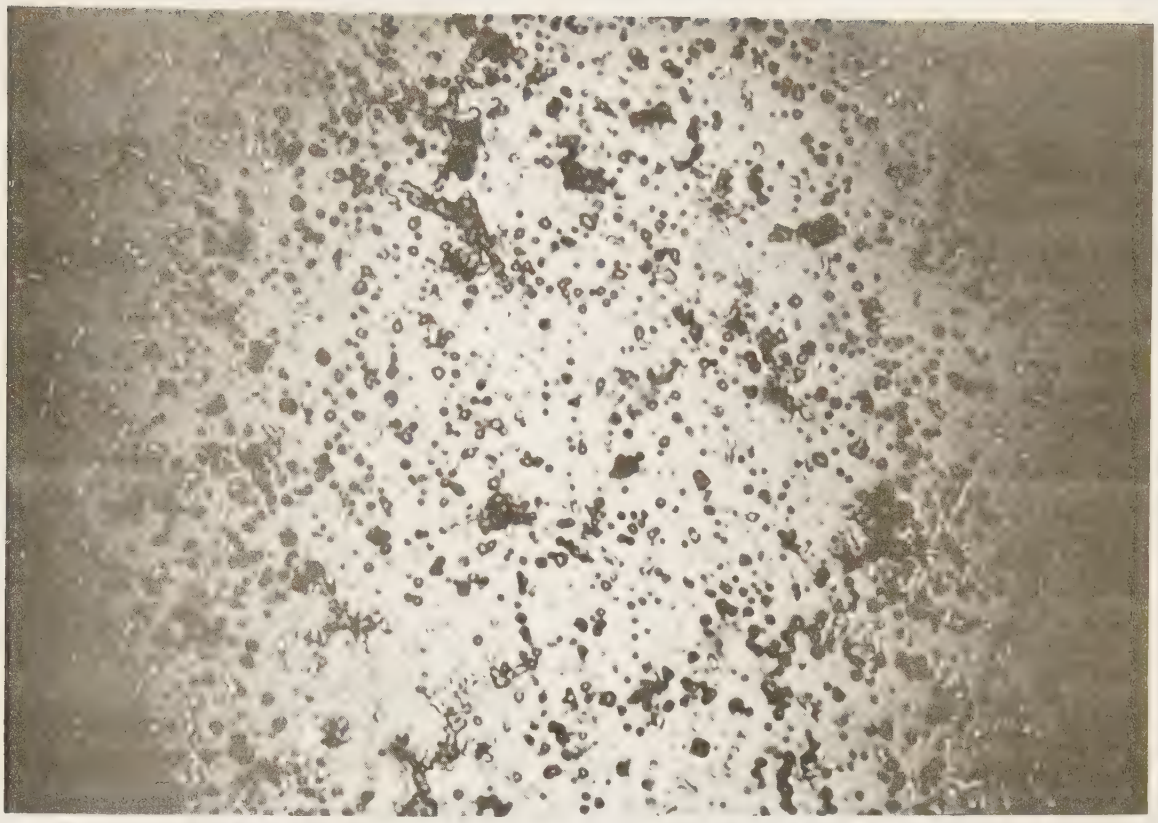


Fig: 21 Grossissement 1000

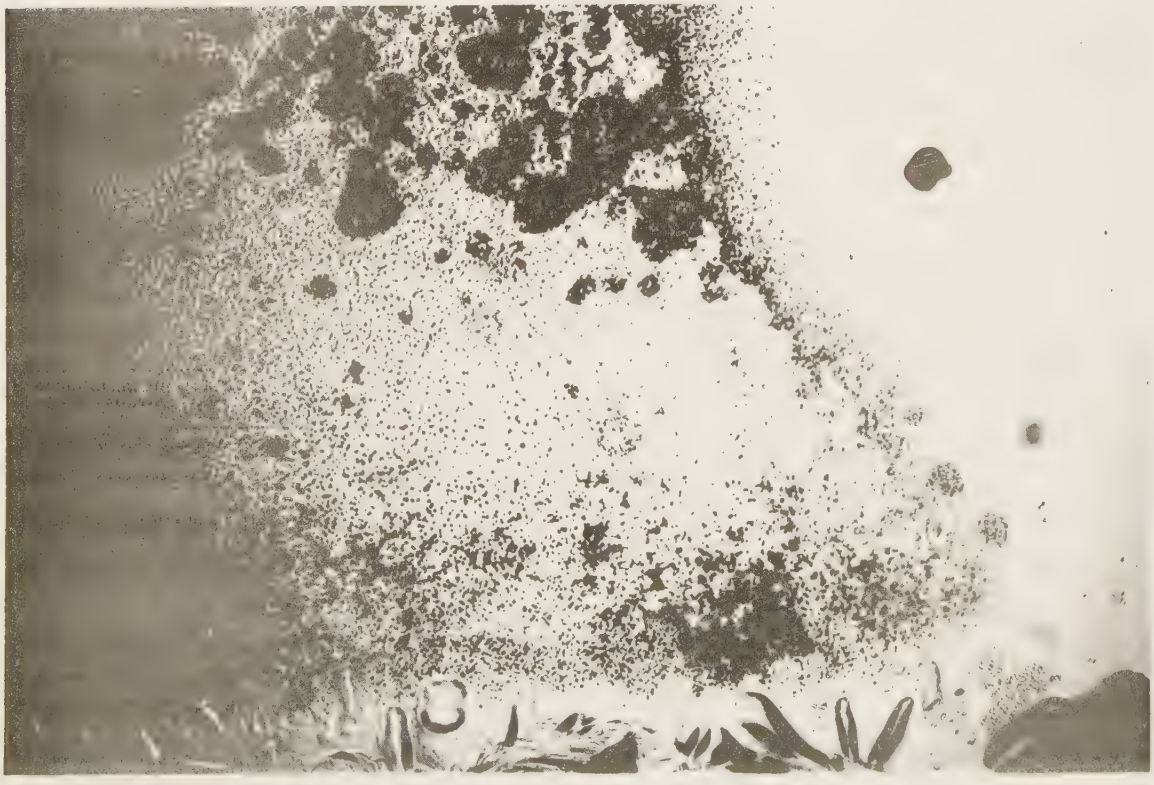


Fig: 22 Grossissement 500

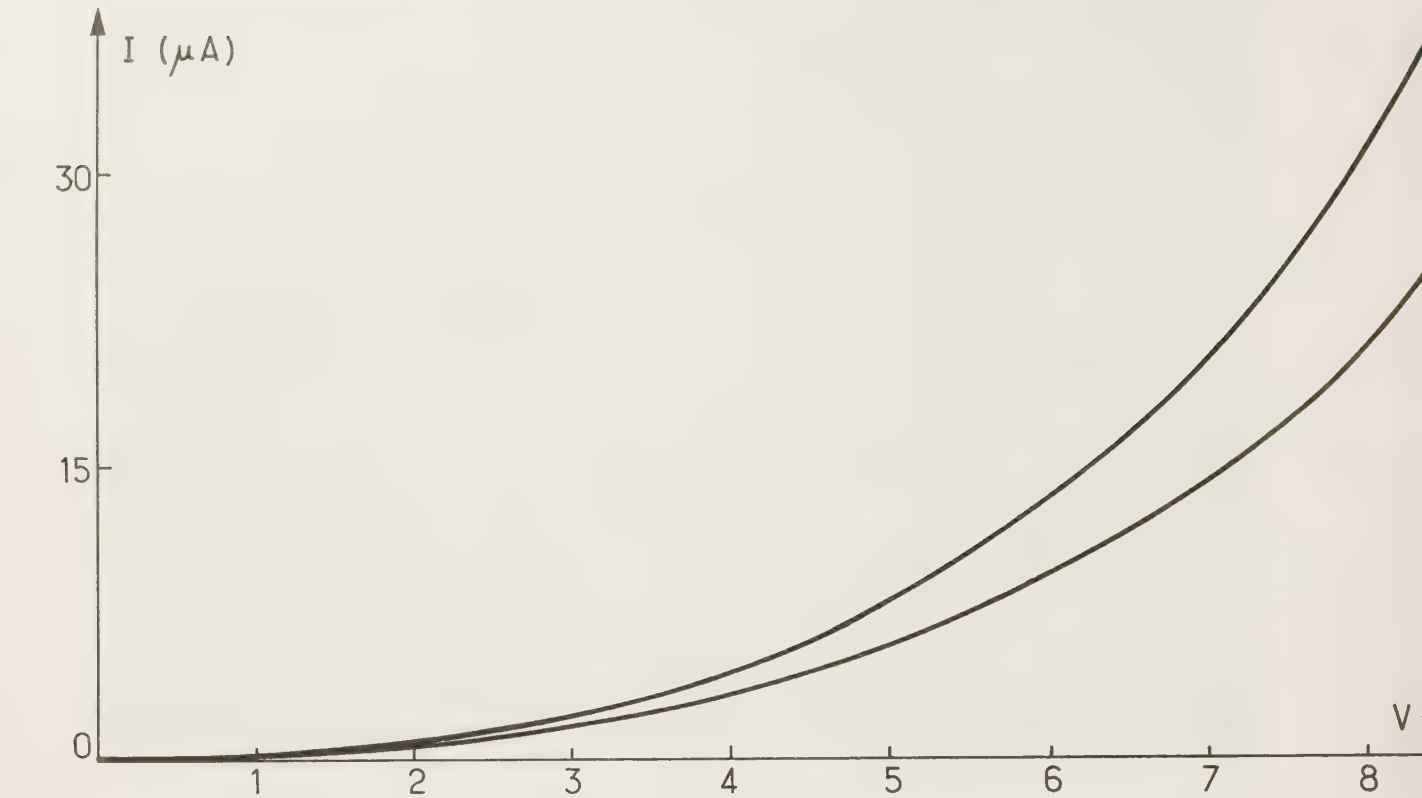


Fig: 23

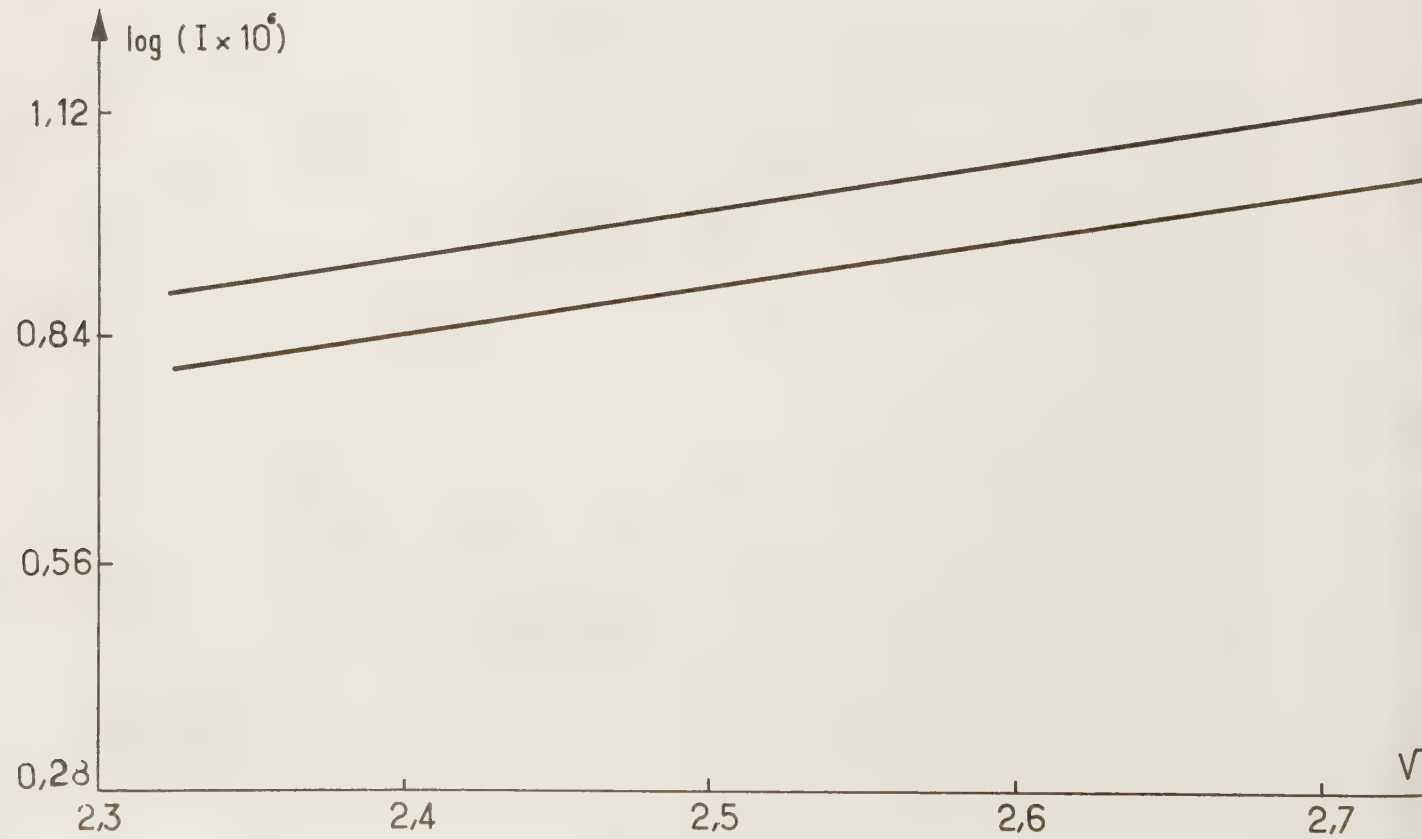


Fig: 24

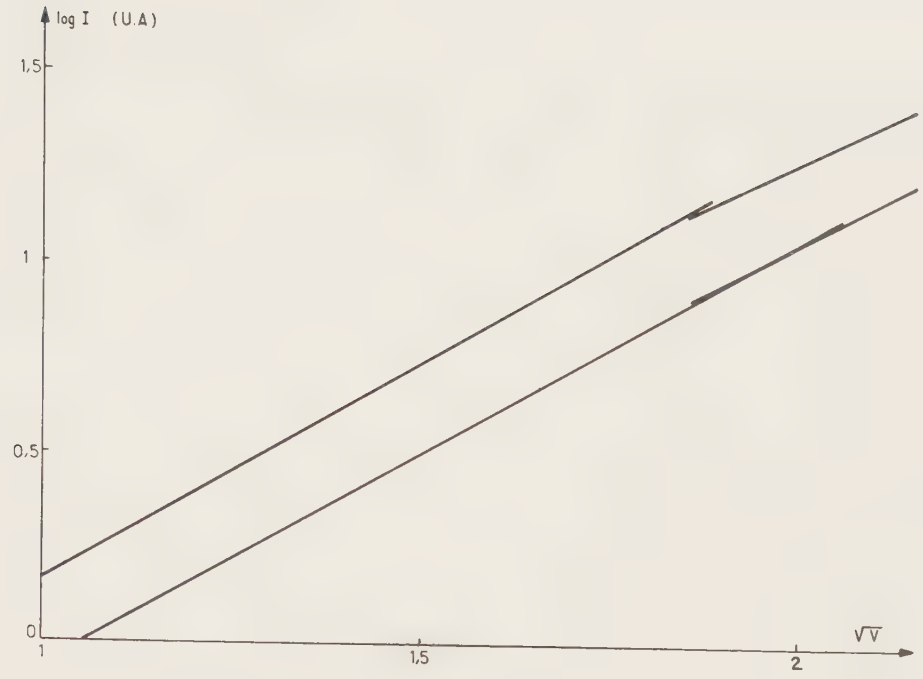


Fig: 25

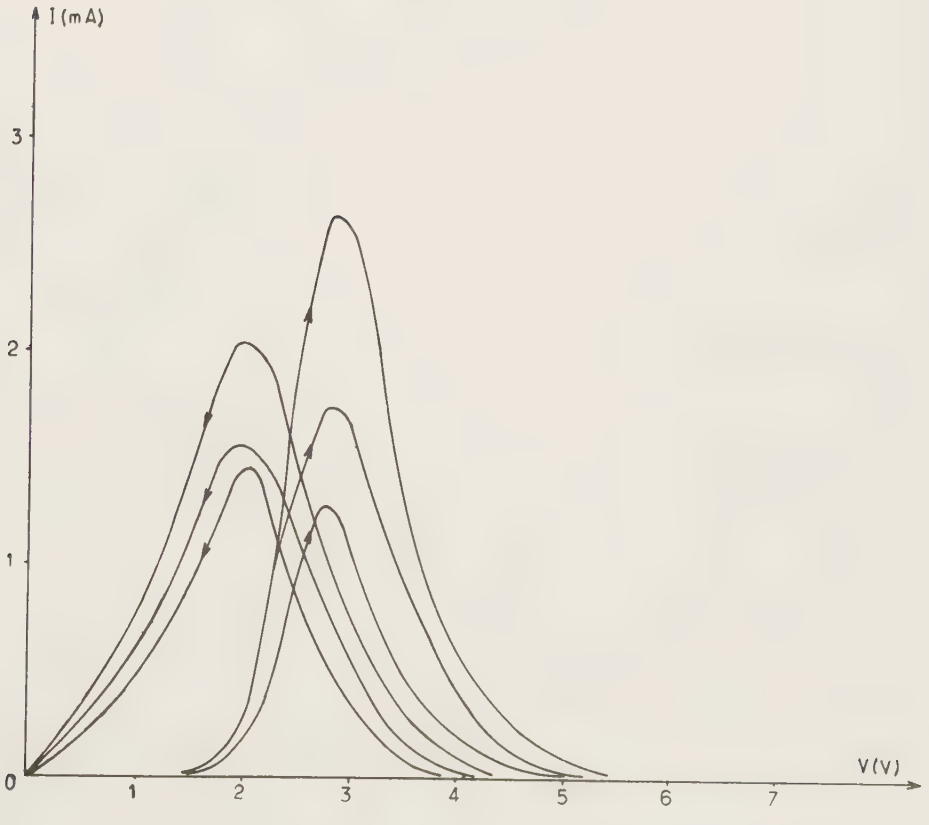


Fig: 26

3-2 - Caractéristiques électriques avec résistance négative -

Il est plus facile d'obtenir un effet de résistance négative que dans le cas des structures $Al\text{-}Al_2O_3\text{-}Al$. En effet, celui-ci apparaît souvent dès la première augmentation de la tension. Les maximums du courant, si la tension est croissante ou décroissante, ont lieu pour des valeurs de V_M très différentes (figure 26). On trouve en effet $V_{aM} = 3$ volts (tension croissante) et $V_{rM} = 2$ volts (tension décroissante).

Nous avons étudié, à l'aide d'un oscillographe à écran rémanent, les caractéristiques $I = f(V)$, de façon à éliminer l'influence de l'enregistreur XY dont la constante de temps était trop importante. On remarque (figure 27) que la plus grande partie de la courbe $I = f(V)$ qui précède le maximum du courant, présente un bruit de fond très faible.

Lorsque la fréquence N de la tension augmente, la valeur de I_M diminue. Nous avons enregistré, dans le cas de ces structures un effet de résistance négative jusqu'à une fréquence $N = 1000$ Hz. On constate, comme pour les diodes $Al\text{-}Al_2O_3\text{-}Al$, une détérioration de la couche métallique supérieure. Avec des électrodes en aluminium, cette détérioration ne s'accompagne pas du claquage de la structure ; par contre avec des électrodes en or, la diode est beaucoup plus facile à court-circuiter et devient inutilisable après quelques dizaines de balayages. Il faut ajouter que ce phénomène peut se produire sans tension appliquée : une diode n'ayant jamais été testée est court-circuitée au bout de quelques jours. Les structures qui donnent les meilleurs résultats sont celles essayées tout de suite après leur fabrication.

3-3 - Influence de la pression d'oxygène -

Si on fait pénétrer de l'oxygène dans l'enceinte où se trouve la diode, un vide de 10^{-6} torr ayant au préalable été atteint, le courant I_M diminue et V_M augmente. On désignera par le symbole P_{O_2} , la valeur de la pression partielle d'oxygène à l'intérieur de l'enceinte. Les figures 28 et 29 donnent $I = f(V)$, pour une même diode, lorsque $P_{O_2} = 10^{-6}$ torr et $P_{O_2} = 5.10^{-3}$ torr. On peut écrire pour une pression telle que, $2.10^{-5} < P_{O_2} < 10^{-3}$: $I_M \div \log P_{O_2}$. On a, d'autre part, $V_{aM} \simeq 2{,}6$ volts, pour $P_{O_2} \simeq 10^{-6}$ torr et $V_{aM} \simeq 3{,}8$ volts, pour $P_{O_2} = 5.10^{-3}$ torr.

Si l'on établit à nouveau une pression de 10^{-6} torr, à l'intérieur de l'enceinte, on obtient, lors du premier balayage en tension, une courbe $I = f(V)$ représentée sur la figure 30. Dans ce cas, le courant croît brusquement pour une valeur déterminée du champ électrique. Ensuite, les caractéristiques électriques sont semblables à celles qui sont enregistrées habituellement sous vide. Un tel effet a déjà été mis en évidence pour des diodes $Al\text{-}Al_2O_3\text{-}Au$ (55).

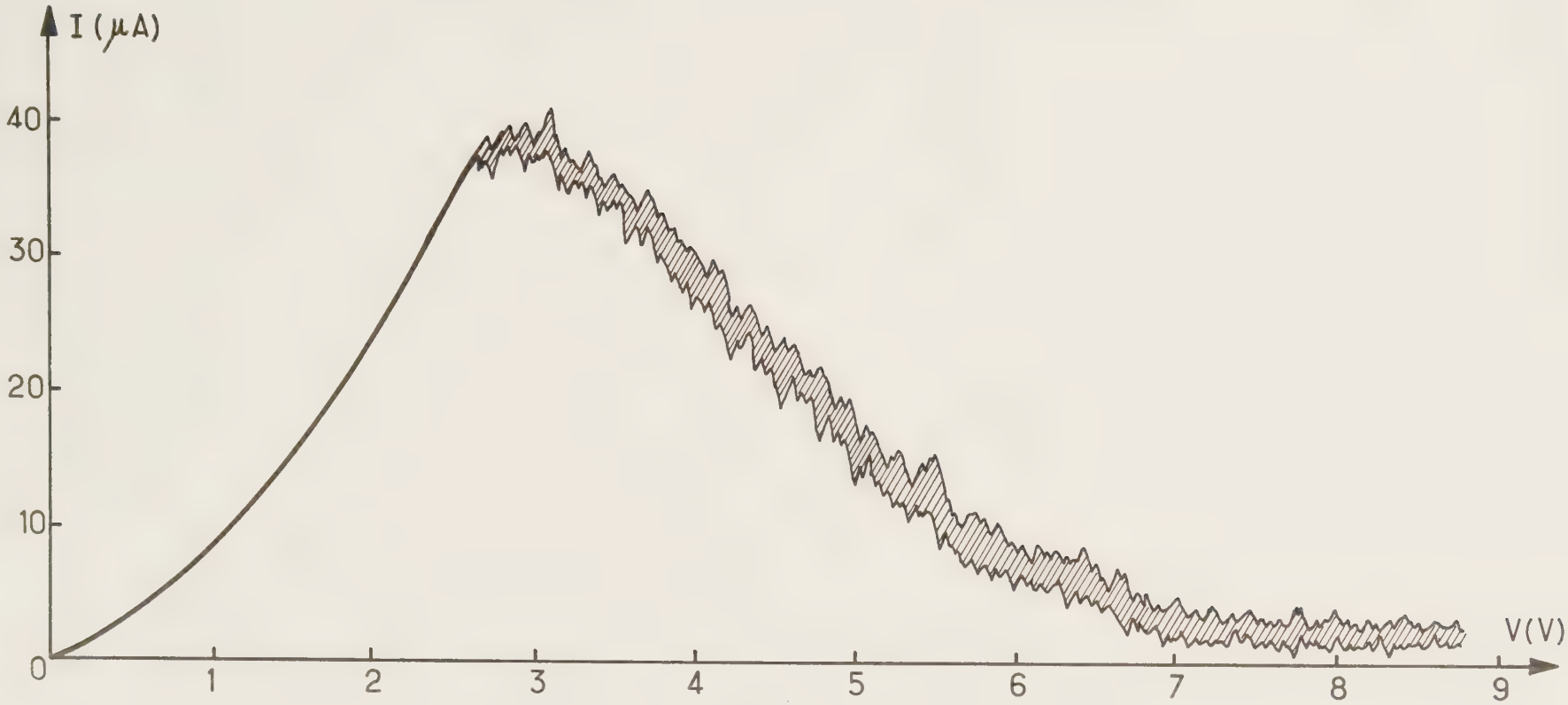


Fig: 27

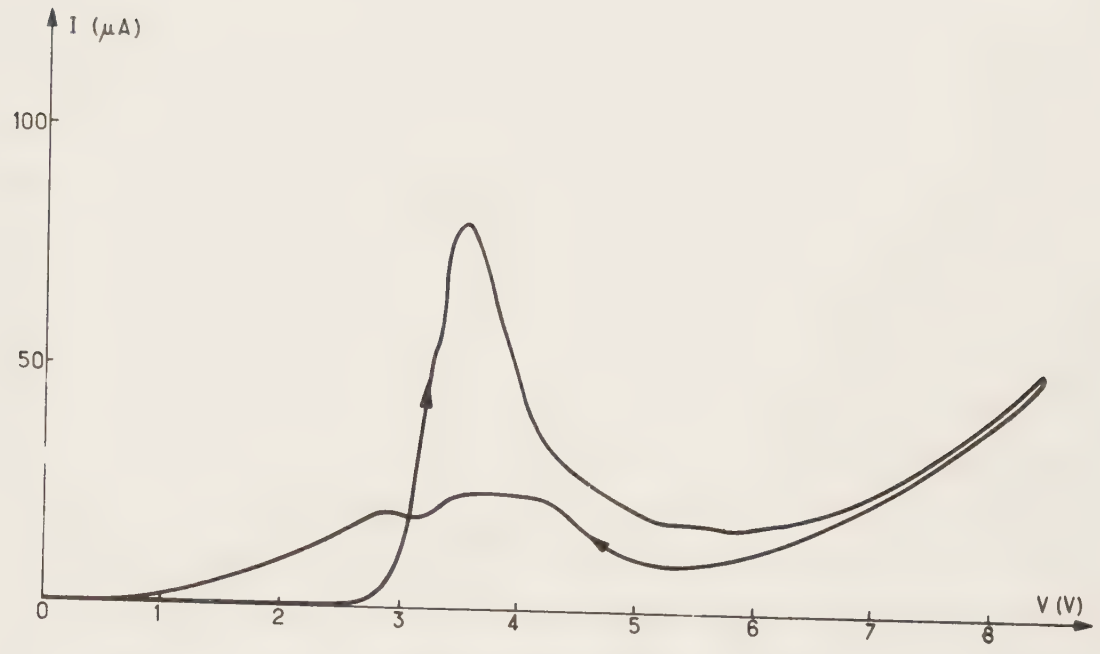


Fig: 30

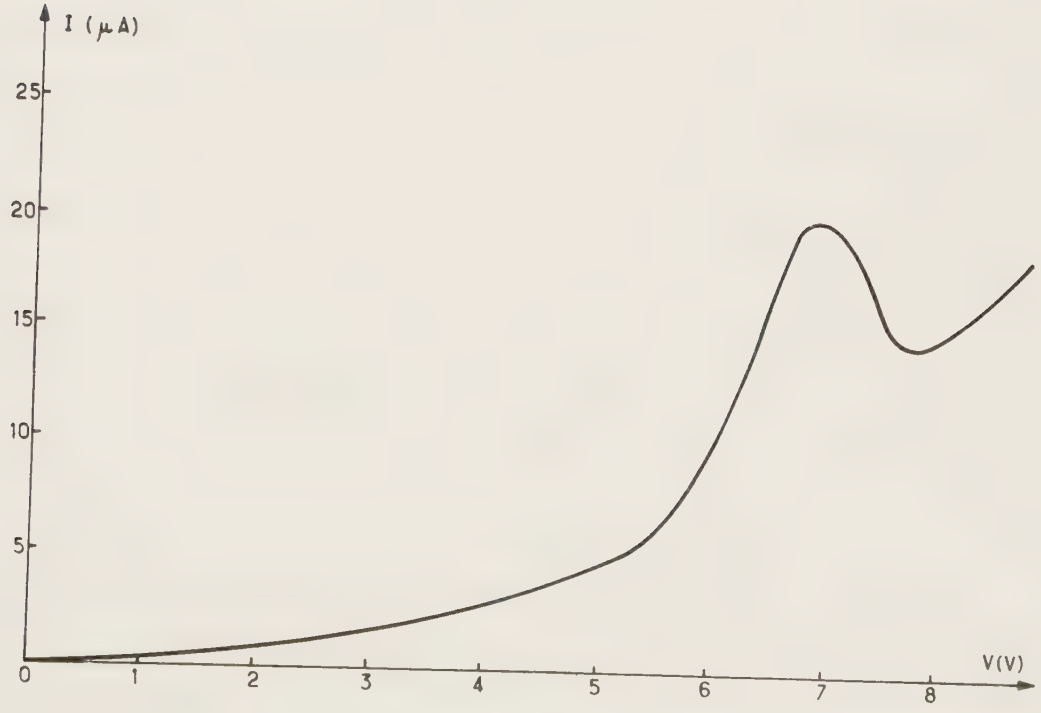


Fig: 31

Il est intéressant d'obtenir un effet de resistance négative lorsque la structure est soumise à la pression atmosphérique normale. Pour cela, nous avons tenté de protéger la diode en déposant sur elle une couche mince qui l'isole de l'oxygène de l'air. L'élément M I M. étant tout d'abord formé sous vide, nous avons déposé plusieurs types de substances telles que, l'oxyde de silicium, l'alumine et le verre. Dans les deux premiers cas, les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants. En effet, dès que la pression atteint une valeur de 10^{-1} torr environ, la résistance dynamique negative disparaît. Nous avons donc fait les mêmes essais avec du verre (verre Schott 8329), vaporisé à l'aide d'un canon à électrons, sous une pression de 2.10^{-5} torr. Afin d'améliorer la tenue mécanique de la première électrode sur le support, nous avons fait chauffer celui-ci avant et pendant le dépôt de cette électrode, à une température d'environ 150° C. Cette opération a été rendue nécessaire, car la couche de verre, lors de son refroidissement, arrache l'ensemble de la structure. On a obtenu à la pression atmosphérique une caractéristique I= f(V) représentée sur la figure 31. On constate que la valeur de V_M a augmenté ($V_M \simeq 7$ volts). D'autre part, le courant a considérablement diminué. Les courbes I = f(V) ne sont pas très reproductibles et l'effet de résistance négative ne se produit pas à tous les balayages. Il existe cependant, aussi longtemps que la diode est utilisable. Un essai d'obtention de la résistance négative dans l'air avait déjà été fait (35) en déposant plusieurs couches métalliques successives. L'auteur signale que la courbe I= f(V) devient, après peu de temps, continuellement croissante, ce qui est certainement dû à un défaut d'étanchéité du métal. Dans le cas où la couche protectrice est réalisée par un dépôt de verre, cette étanchéité est meilleure.

Cependant, l'intensité du courant étant faible et V_M ayant augmenté, il se produit le même phénomène que lorsqu'on fait croître progressivement la pression partielle d'oxygene. La couche de verre ne permet donc pas d'obtenir une séparation parfaite entre la structure et l'air ambiant. Nous avons vérifié ce fait en vaporisant plusieurs couches superposées de verre. Plus l'épaisseur totale est grande, plus les résultats obtenus sont satisfaisants. On est toutefois limité par la tenue mécanique de l'ensemble ainsi réalisé.

-3-4 - Mesures de capacité -

Nous avons mesuré la capacité des diodes, Au-Al_2O_3-Au, en fonction de la tension de polarisation V, celle-ci ayant une fréquence N = 0,1 Hz. Pour cela, on a réalisé un pont de mesure représenté sur la figure 32. Les résistances R_e et R_p sont constituées de boîtes étalons A O I.P. et P et Q, d'une tête de pont A.O I.P. C_e est un condensateur étalon Lie-Belin variant de 0,001μ F à 1 μF. L'élément A est un amplificateur sélectif. La tension alternative u(t) est donnée par un générateur basse fréquence ; la fréquence du signal est de 2300 Hz. L'oscillographe cathodique est un "Tektronix" équipé d'un écran rémanent.

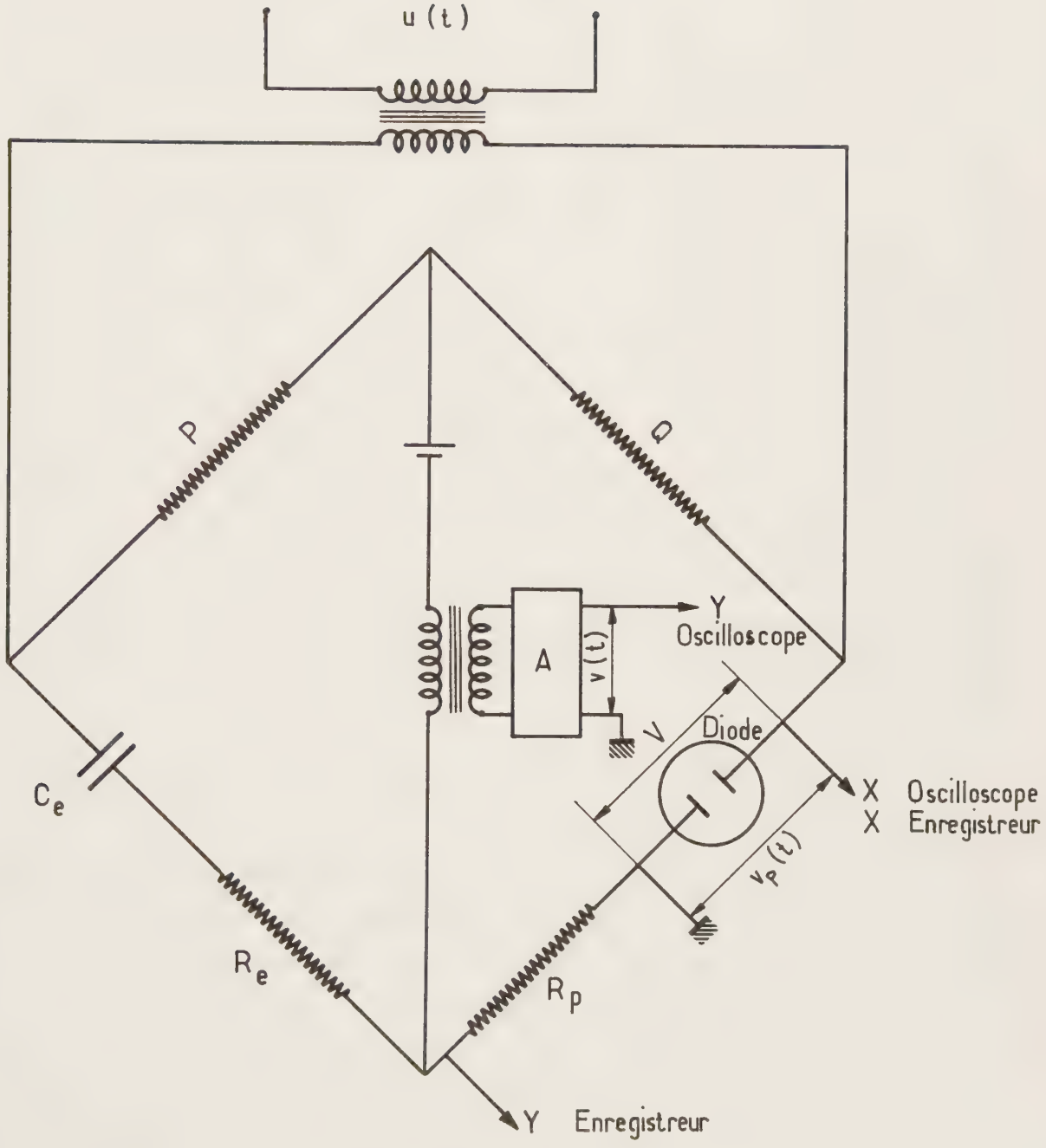

u (t)
P
Q
A
v (t)
Y
Oscilloscope
V
Diode
X Oscilloscope
X Enregistreur
C_e
R_e
R_p
v_p (t)
Y Enregistreur

Fig: 32

La diode est donc soumise à une tension de polarisation V et à un signal alternatif $v_p(t)$ dont l'amplitude a été rendue négligeable devant la valeur de V. On a ainsi $|v_p(t)| \ll 100$ mV. Nous avons enregistré simultanement $I = f(V)$ et $v = f(V)$, v étant la tension alternative (2300 Hz) aux bornes de la diagonale principale du pont, après avoir fait varier C_e et R_e pour avoir $v = 0$ quand $V = 0$. Nous avons également mesuré la résistance et la capacité de la diode, pour $V = 0$ et pour des valeurs de la tension supérieures à celle qui correspond au minimum I_m du courant ; on désigne, par la notation V_m, cette tension. Plusieurs constatations peuvent alors être faites : quelle que soit l'épaisseur de l'isolant, il y a un changement brusque entre les valeurs de la capacité mesurées avant et après qu'il y ait un effet de résistance négative ; dès que celui-ci apparaît, toutes les structures ont une capacité dont la valeur est approximativement égale à 0,1 μF, lorsque $V = 0$ Cette variation peut se produire au cours d'un tracé continuellement croissant de $I = f(V)$ ou bien, après un certain temps, lorsque la tension de polarisation est nulle.

Le balayage, effectué après cette transformation irréversible, permet d'enregistrer une caractéristique courant-tension qui traduit un effet de résistance négative.

Analysons maintenant les mesures de capacité, lorsque le courant qui parcourt le circuit de polarisation passe par un maximum. Nous appellerons C_{e0} la valeur de C_e lorsque la tension V est nulle et C_{em} la valeur de C_e pour $V > V_m$. On emploiera pour la résistance R_e les notations R_{e0} et R_{em}.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent d'écrire les relations suivantes :

$R_{e0} \simeq R_{em}$ et $C_{em} = C_{e0}/g$ avec $g > 1$.

On a donc une diminution de la valeur de la capacité lorsque la différence de potentiel appliquée augmente. Le phénomène est d'autant plus net que le rapport I_M/I_m est plus grand. Il est possible d'atteindre des valeurs du paramètre g égales à 5. La figure 33 montre les courbes $|v| = f(V)$ et $I = f(V)$ enregistrées au cours d'une variation de la tension de polarisation entre zéro et six volts ; la valeur de $|v|$ augmente rapidement lorsque $V > V_M$ et devient constante pour $V > V_m$ La résistance R_e étant alors pratiquement invariante, on peut en déduire que la capacité C_e croît avec la tension appliquée lorsque celle-ci est supérieure à V_M. Si la valeur du rapport I_M/I_m n'est pas assez importante, on ne constate, sur le graphe $|v| = f(V)$, que les deux maximums apparents α et β, qui peuvent être attribués au changement de signe de la tangente à la courbe $I = f(V)$, lorsque $I = I_M$. Ainsi, on peut considérer qu'en mesurant l'amplitude de la tension alternative v on obtient un signal fonction de la dérivée dI/dV ; en effet, on peut écrire :

$$I + dI = C^{te} + \frac{dI}{dV} \cos \omega t + \frac{d^2I}{dV^2} \cos 2\omega t + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

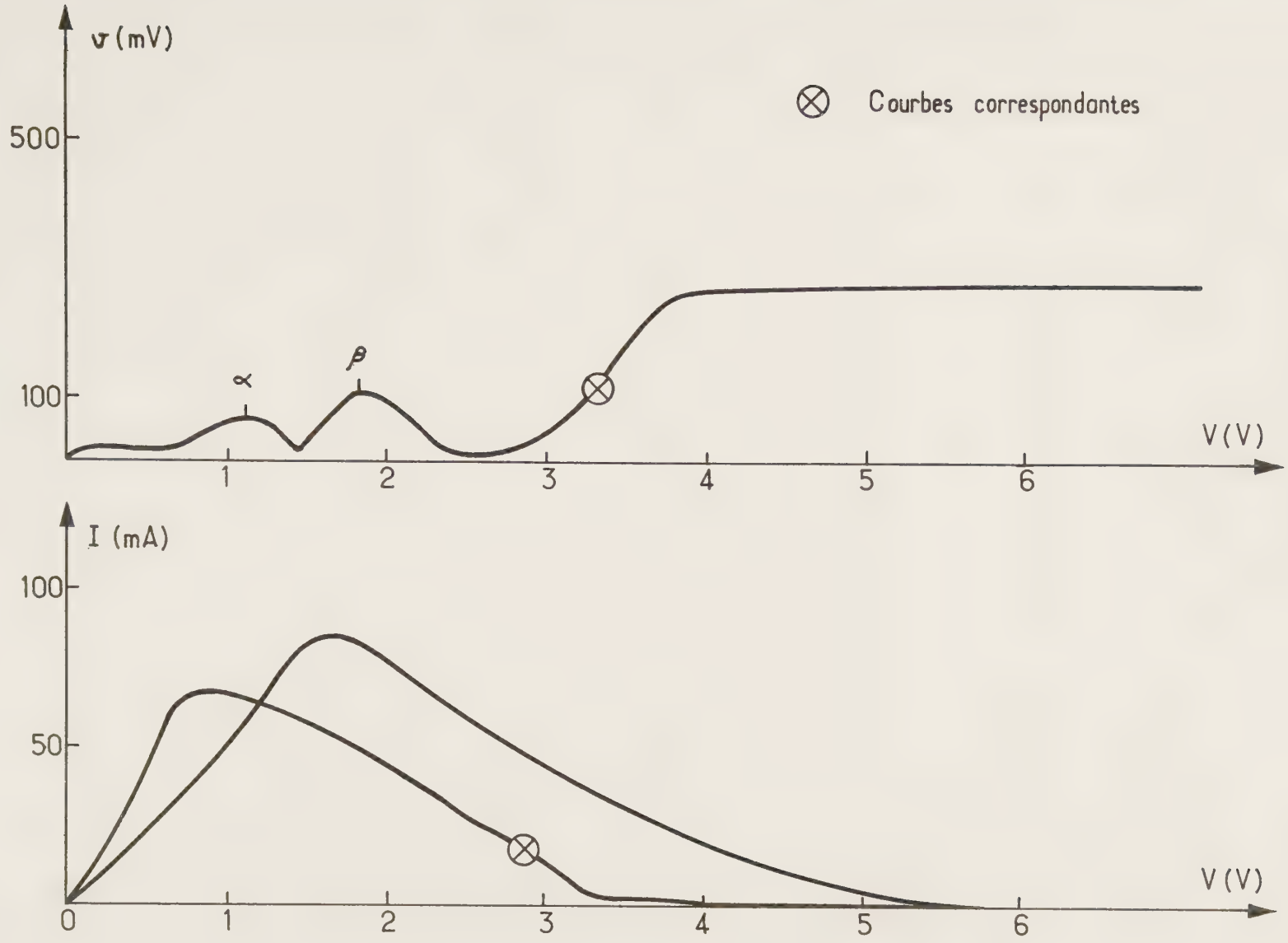

v (mV)
500
100
α
β
Courbes correspondantes
V (V)
1
2
3
4
5
6
I (mA)
100
50
0
V (V)
1
2
3
4
5
6

Fig: 33

L'amplitude de la tension, de pulsation ω, est donc proportionnelle à dI/dV.

Nous ajouterons enfin, que le fait qu'il soit nécessaire d'avoir un rapport I_M/I_m important (> 100), explique que la variation de la capacité au cours du tracé de la caractéristique $I_= f(V)$ ne peut être décelée qu'à partir d'une tension pour laquelle on peut calculer une valeur de I_M/I suffisamment élevée.

Les résultats que nous venons d'énoncer sont reproductibles pour une tension de polarisation V, croissante ou décroissante.

4 - CONCLUSION -

L'étude de l'allure des caractéristiques courant-tension, ainsi que leur évolution avec la pression d'oxygène, montre que le phénomène de résistance négative est très influencé par la présence de charges d'origine ionique à l'intérieur de la couche isolante.

D'autre part, les variations de la capacité des diodes, avec la tension de polarisation appliquée, permettent de mettre en évidence une modification de la distribution de ces charges, au cours du tracé des caractéristiques électriques, lorsque celles-ci présentent un effet de résistance négative.

Dans le chapitre suivant, nous allons tout d'abord chercher des expressions analytiques de la barrière de potentiel, dans le cas où il n'y a pas d'effet de résistance négative et dans le cas où cet effet existe.

Ceci nous permettra d'établir un modèle avec lequel nous pourrons interpréter les variations de capacité et par conséquent les modifications de la distribution des charges dans la couche d'alumine.

CHAPITRE III

JUSTIFICATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons déjà exposé, au chapitre I, la méthode matricielle que nous avons employée pour calculer le facteur de transmission d'une barrière de potentiel. Nous allons, tout d'abord, définir les paramètres qui vont intervenir dans les calculs. Nous donnerons ensuite une première interprétation du phénomène de résistance négative utilisant l'effet Poole Frenkel. Cependant, comme nous le verrons, cette interprétation ne semble pas être en accord avec tous les faits expérimentaux. Une explication plus complète sera alors donnée en tenant compte de la modification de la structure de l'isolant sous l'effet du champ électrique appliqué. Ce champ est, en effet, suffisamment intense pour provoquer une migration d'ions qui modifie la forme de la barrière de potentiel. Nous pourrons, à l'aide du modèle que nous allons proposer, calculer théoriquement les variations de capacité des diodes. Avant de décrire ce modèle,nous montrerons que la migration des ions peut être mise en évidence, même dans le cas de structure dont les caractéristiques électriques ne présentent pas un effet de résistance négative.

1 - ETUDE DE LA BARRIERE DE POTENTIEL THEORIQUE -

1-1 - Cas d'une structure métal-isolant -

Considérons tout d'abord le cas d'une structure métal-vide. Si on adopte le modèle de Sommerfeld, on représente le métal M par un puits de potentiel de profondeur $E_F + \phi$, où E_F est l'énergie correspondant au niveau de Fermi, comptée à partir du bas de la bande de conduction du métal et ϕ le travail d'extraction des électrons du niveau de Fermi (c'est-à-dire l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe du niveau de Fermi à un niveau d'énergie qu'il aurait dans le vide, à une distance infinie, en l'absence de potentiel).

Dans le cas d'un contact métal-isolant, le travail d'extraction exige une autre définition ; en effet, si l'on appelle χ l'affinité électronique de l'isolant, l'expression $\phi - \chi = \varphi$, est alors celle du travail de sortie pour la jonction métal-isolant. On peut représenter schématiquement ce modèle par la figure 34.

Exemple : Dans le cas du contact Al-Al_2O_3 on a, d'après (26) :

- pour Al : $\phi = 4{,}2$ eV
- pour Al_2O_3 : $\chi = 3{,}2$ eV

ce qui donne : $\varphi = 1$ eV

On peut donc aussi écrire, d'après (56) :

$\phi = 3{,}5$ eV , d'où $\varphi = 0{,}3$ eV

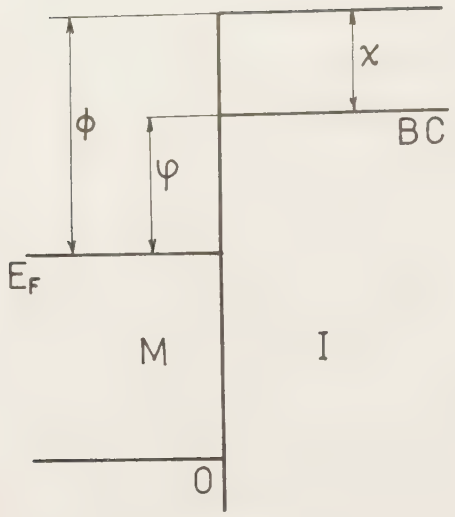


Fig:34

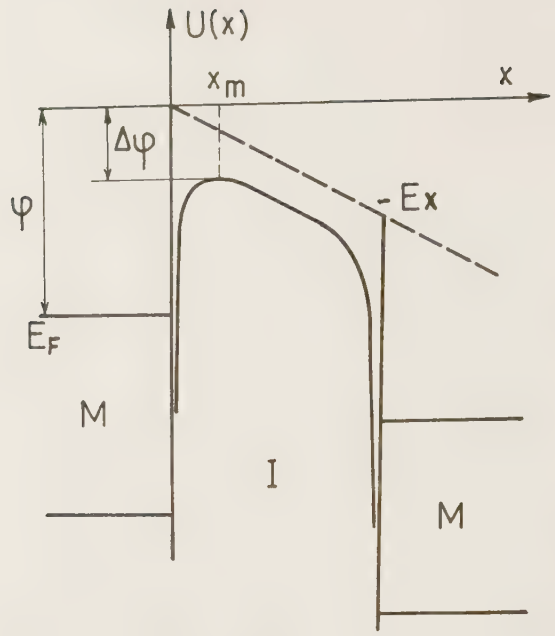


Fig:35

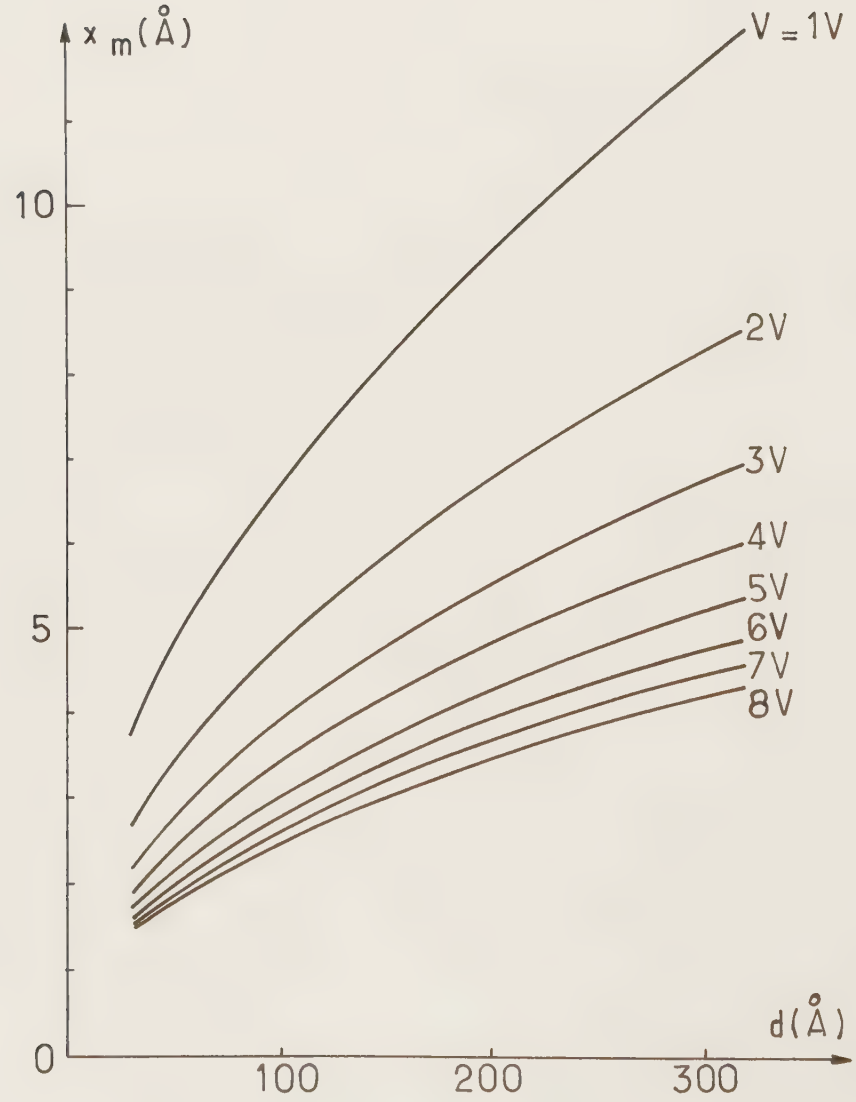


Fig:36

1-2 - Cas d'une structure métal-isolant-métal -

Si les métaux sont séparés par une distance d assez petite, à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi des métaux sont alignés et on obtient une barrière de potentiel rectangulaire de largeur d. Dans l'isolant, la hauteur de barrière peut être donnée par la formule : $U = E_F + \varphi$.

Dans le cas où les électrodes métalliques sont à des potentiels différents V_1 et V_2, la hauteur de la barrière dans l'isolant est donnée par la formule :

$$U = E_F + \varphi - Ex \quad , \quad \text{où} \quad E = \frac{V_2 - V_1}{d}$$

La barrière a alors une forme triangulaire (figure 35).

1-3 - Effet de la force image -

Il faut en fait tenir compte de l'effet de force image ; tout électron quittant un milieu induit une charge, de signe opposé, qui le soumet à une force d'attraction :

$$F = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_o x^2} \quad ,$$

où x est la distance parcourue par l'électron dans le second milieu.

Si l'on considére les deux électrodes, la hauteur de la barrière dans l'isolant est donnée par la formule :

$$U = E_F + \varphi - \frac{e}{16\pi\epsilon_r\epsilon_o}\left[\frac{1}{x} + \frac{1}{d-x}\right] - Ex$$

Dans tous les calculs ultérieurs, les énergies seront exprimées en électrons-volts.

La barrière peut donc être représentée par la figure 35 (traits pleins). Calculons sa hauteur maximale. Pour cela, on écrit :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{x=x_m} = 0$$

Soit :

$$\frac{e}{16\pi\epsilon_r\epsilon_o}\left[\frac{1}{x_m^2} - \frac{1}{(d-x_m)^2}\right] = E$$

Si on pose $y = d - 2x_m$, on a :

$$\frac{e}{\pi \epsilon_r \epsilon_o V} y = \frac{(d^2 - y^2)^2}{d^2}$$

On résoud cette équation en cherchant l'intersection de la droite $Z = \frac{e}{\pi \epsilon_r \epsilon_o V} y$, avec la parabole $Z' = \frac{(d^2 - y^2)^2}{d^2}$, pour différentes valeurs de V.

A toute solution y_m, on associe la valeur : $x_m = \frac{d - y_m}{2}$.

La hauteur maximale de la barrière est alors donnée par :

$$U_{MAX} = E_F + \varphi - \frac{e}{16 \pi \epsilon_r \epsilon_o} \left[\frac{d}{x_m(d - x_m)} \right] - \frac{V x_m}{d}$$

On trace ainsi le réseau de courbes $x_m = f(d)$ (figure 36). La figure 37 donne $U = f(x)$, pour une diode Al-Al_2O_3-Al ($d = 100$ Å, $\varphi = 0{,}3$ eV).

Il faut remarquer que U_{MAX} s'écrit d'une manière plus complète :

$$U_{MAX} = E_F + \varphi - \chi - \frac{e}{16 \pi \epsilon_r \epsilon_o} \left[\frac{d}{x_m(d - x_m)} \right] - \frac{V x_m}{d}$$

Un électron d'énergie E_F traverse la barrière de potentiel suivant la direction x' (figure 38). Considérons une hauteur de barrière $\varphi' = \varphi + \Delta E$: le calcul de U_{MAX} est inchangé si on envisage une énergie de Fermi $E'_F = E_F - \Delta E$. Un électron du niveau E'_F traverse la barrière selon x''. Dans les calculs ultérieurs, U_{MAX} sera déterminé pour les diodes Al-Al_2O_3-Al en prenant $E_F = 12$ eV, $\phi = 3{,}5$ eV et $\chi = 3{,}2$ eV. Il sera cependant possible d'interpréter les résultats pour d'autres valeurs de φ telles que $\varphi + \Delta E$, en considérant des niveaux de Fermi $E_F - \Delta E$. En toute rigueur, ce raisonnement conduit à un décalage de l'origine des tensions égal à $\Delta E/e$; on verra que les valeurs de ΔE ne sont pas suffisantes pour entraîner un déplacement appréciable de cette origine.

1-4 - Expression du courant -

La densité de courant peut être obtenue en tenant compte des électrons dont l'énergie est comprise entre 0 et E_F (on néglige ici le facteur de transmission pour les ondes associées aux électrons issus de l'électrode positive).

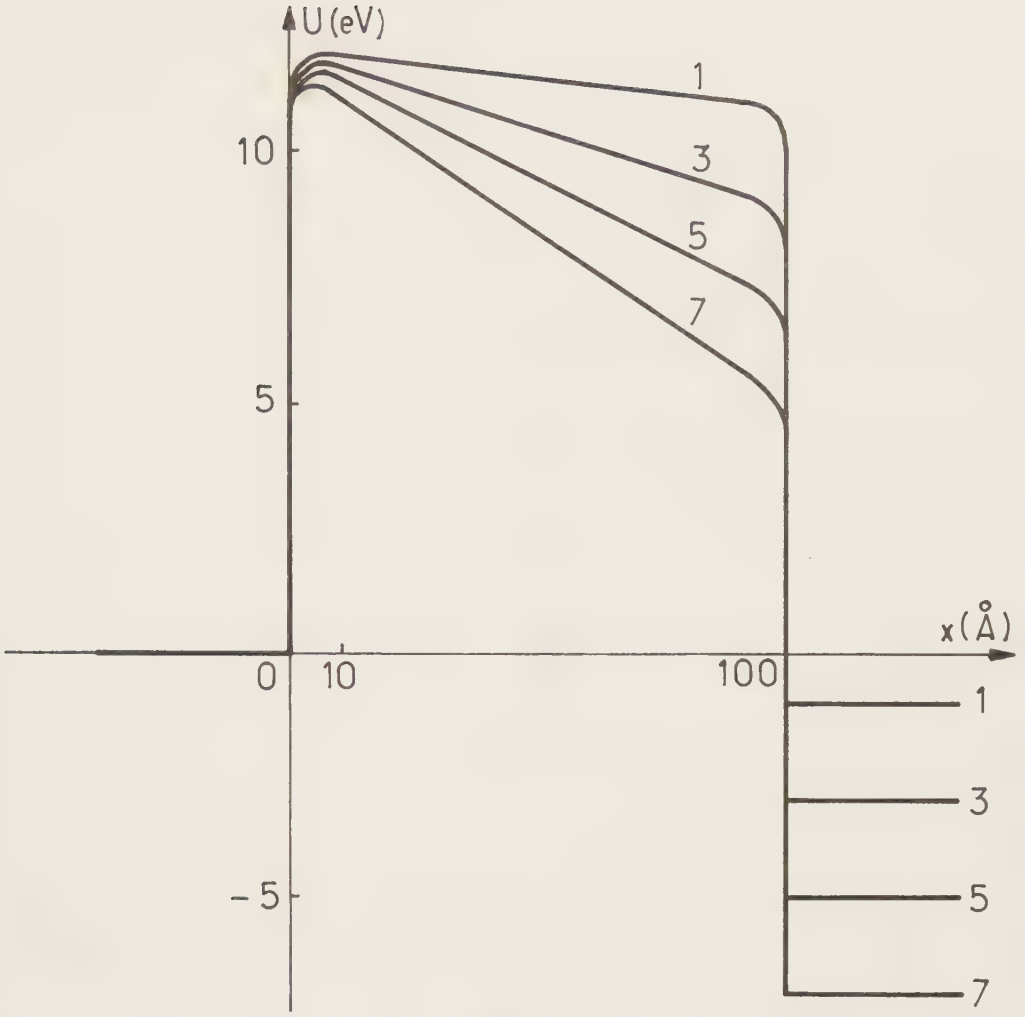


Fig: 37

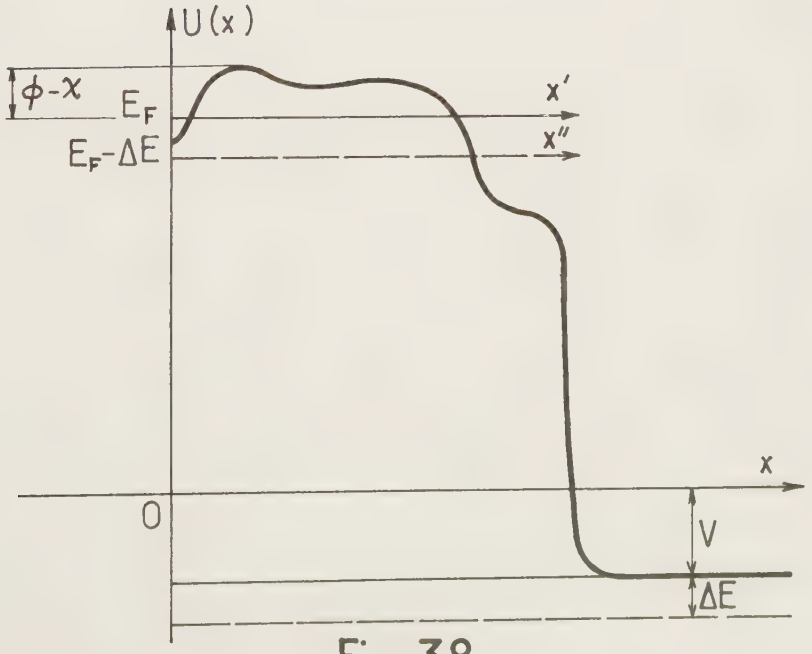


Fig: 38

Soit :

$$J = \int_0^{E_F} \mathcal{C}(W) \cdot N(W).dW$$

où $\mathcal{C}(W)$ est le facteur de transmission de la barrière pour les électrons d'énergie W. On a d'autre part :

$$N(W) = \frac{4\pi mkTe}{h^3} \quad Log\left\{ \left[1+ \exp\left(-\frac{W-E_F}{kT}\right)\right] \Big/ \left[1+ \exp\frac{E_F - W - V}{kT}\right] \right\}$$

Au zéro absolu, on obtient la valeur de J :

$$J(V,0) = \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^{E_F} (E_F - W)\ \mathcal{C}(W)\, dW$$

A une température T, on a vu que J est donné par :

$$J(V,T) = J(V,0) \left[1+ \gamma T^2 \right] , \quad \text{où } \gamma \text{ est de l'ordre de } 10^{-5}\ {}^{\circ}K^{-2}$$

On verra plus loin que le facteur de transmission est plus important pour certains domaines de l'énergie compris entre W_1 et W_2 et qu'il est possible de négliger les valeurs calculées en dehors de ces domaines, si on veut simplifier les calculs.

On peut alors écrire, pour une valeur de la tension :

$$J = \frac{4\pi me}{h^3} \int_{W_2}^{W_1} \mathcal{C}(W)\,(E_F - W)\, dW$$

Si l'on considère $\mathcal{C}(W) = C^{te}$ entre W_1 et W_2, on est conduit à une expression de J = f(V), telle que :

$$J(V) = \frac{4\pi me}{h^3}\ \mathcal{C}(V)\,\Delta W \left[\varpi + \frac{\Delta W}{2}\right] ,$$

avec $W_1 - W_2 = \Delta W$ et $\varpi = E_F - W_1$

On obtient la densité de courant : $J(V) = A\,\mathcal{C}(V)$, où A peut dépendre de la valeur de la tension.

Nous avons, dans ce qui suit, calculé $\mathcal{C}(V)$ en prenant différents modèles de barrières ; ces modèles sont tous inspirés de la forme théorique de la barrière de potentiel que nous avons exposée en III.1.3. L'étude a été réalisée, soit à l'aide d'une construction graphique semblable à celle mise au point pour l'étude des propriétés optiques des empilements de couches minces, soit à l'aide d'un ordinateur IBM 360/44 (57) (58) (59).

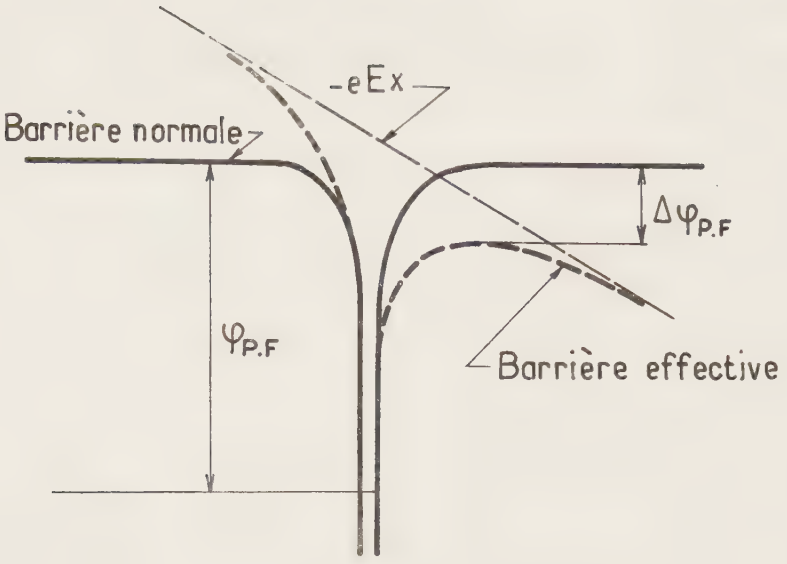

-eEx
Barrière normale
$\Delta\varphi_{P.F}$
$\varphi_{P.F}$
Barrière effective

Fig: 39

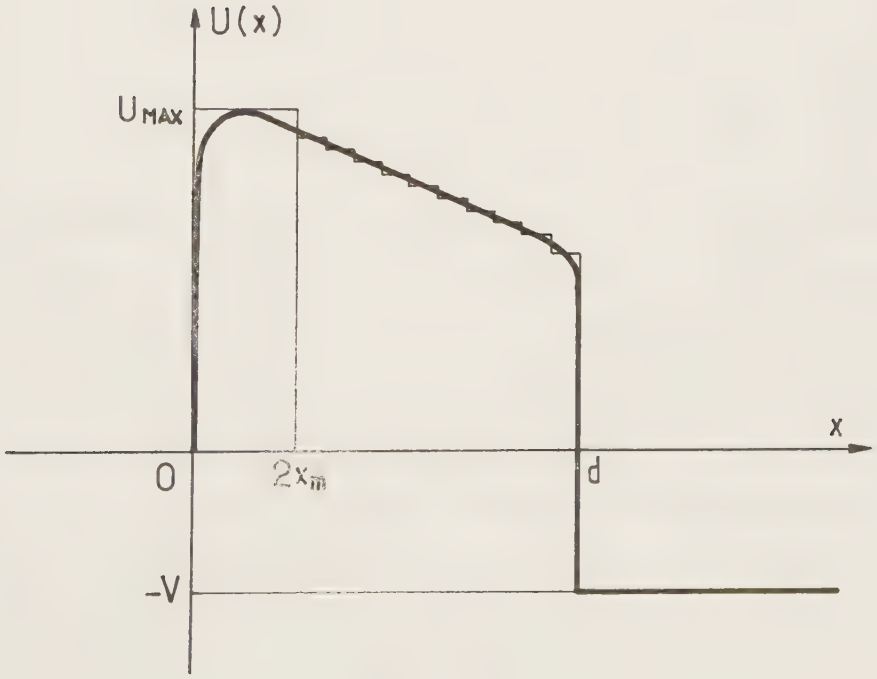

U(x)
U_{MAX}
x
0
$2x_m$
d
-V

Fig: 40

2 - PREMIERE INTERPRETATION DE L'EFFET DE RESISTANCE NEGATIVE -

Nous avons effectué un découpage de la barrière de potentiel en onze parties Ceci a été fait afin de tenir compte d'un effet Poole-Frenkel, dû à des impuretés positives dont les niveaux d'énergie sont situés dans la bande interdite de l'isolant. La répartition de ces impuretés peut être supposée linéaire et la distance entre chacune d'elleségale environ à 10 Å. Cette valeur est confirmée par différents auteurs (60) (61). D'autre part, l'effet Poole-Frenkel (figure 39), provoque un abaissement de la barrière de potentiel donné par (28) :

$$\Delta \varphi_{PF} = \beta_{PF} \; E^{1/2} \qquad \text{où} \qquad \beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_o}\right)^{1/2}$$

soit :

$$\Delta \varphi_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_o d}\right)^{1/2} V^{1/2}$$

Nous avons adopté le modèle représenté figure 40. Les dix puits de potentiel dont la longueur est d'environ 10 Å, sont déterminés de telle manière que la courbe theorique U(x) coupe les parties horizontales en leur milieu. La comparaison, entre la hauteur moyenne Δ des puits de potentiel et $\Delta\varphi_{PF}$ montre que notre modèle est suffisamment précis. Ainsi, pour une tension appliquée de un volt , $\Delta\varphi_{PF} = 0{,}21$ eV et $\Delta = 0{,}09$ eV, de même pour trois volts, $\Delta\varphi_{PF} = 0{,}41$eV et $\Delta = 0{,}28$ eV. Enfin,pour six volts, $\Delta\varphi_{PF} = 0{,}58$ eV et $\Delta = 0{,}56$ eV.

On peut alors donner $\mathcal{E} = f(V)$, pour plusieurs valeurs de l'énergie W (figure 41). L'épaisseur des diodes est de 100 Å et la valeur de la hauteur de barrière par rapport au premier saut de potentiel est $\varphi = 0{,}6$ eV, ce qui correspond à une largeur de la barrière traversée par les électrons du niveau de Fermi égale à environ 20 Å, pour une tension de polarisation de 3 volts.

On obtient une courbe de variation, $J = f(V)$, représentée sur la figure 42. Le calcul a été fait ici en utilisant les simplifications signalées au paragraphe III.1.4.

On peut noter l'apparition d'un effet de résistance négative, avec une tension V_M égale à trois volts. Si l'on envisage des valeurs différentes de la hauteur φ de la barrière, ou bien de sa largeur calculée pour le niveau de Fermi, il en résulte une modification du maximum du courant, tant en ce qui concerne sa position que son amplitude.

Nous venons donc d'examiner, à l'aide d'un modèle simple, l'influence d'impuretés ioniques positives à l'intérieur de l'oxyde. Ces impuretés subissent une diffusion grâce à la présence de défauts de Schottky dans l'alumine.

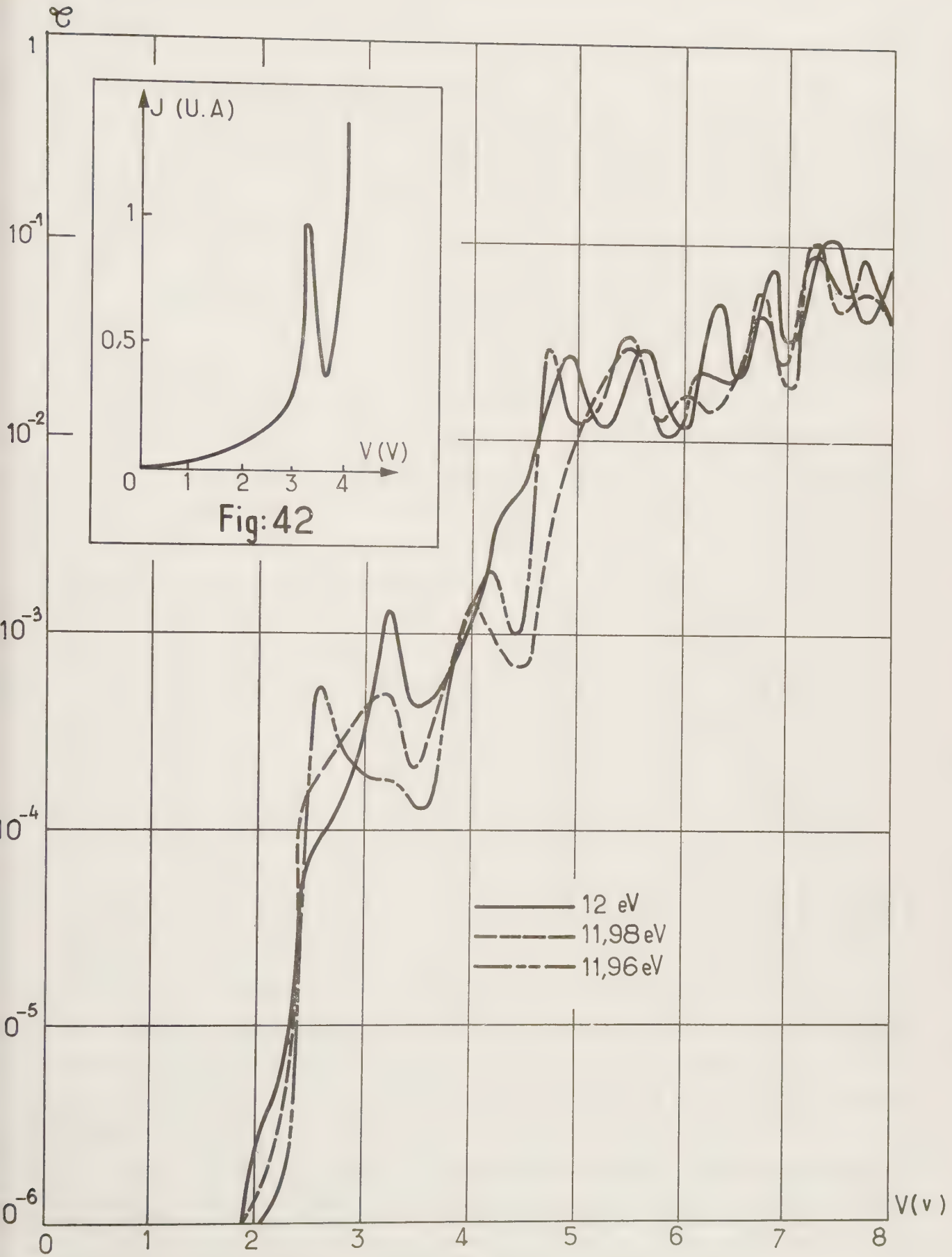

J (U.A)
1
0,5
0
1
2
3
4
V (V)

Fig: 42

1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
0
1
2
3
4
5
6
7
8
V(v)
12 eV
11,98 eV
11,96 eV

Fig: 41

L'énergie d'activation, pour cette diffusion, a été mesurée par plusieurs auteurs. Sans aucun champ électrique appliqué, elle est égale à 1,6 eV (62). En outre, dans ce dernier cas, on peut mettre en évidence une diffusion de l'ion Al^{+++} dont le rayon est de 0,5 Å alors que celui de l'atome neutre d'aluminium est de 1,4 Å. Le coefficient de diffusion de Al^{+++} à une température de 300 °K, est approximativement égal à 10^{-30} cm^2/s. La valeur faible de ce coefficient montre qu'il est difficile d'avoir un envahissement de l' oxyde par les ions Al^{+++}, même sous l'action d'un champ électrique ; la distribution des pièges, responsables d'un effet Poole Frenkel, n'est certainement pas uniforme dans l'isolant.

Le modèle que nous venons de décrire ne permet cependant pas d'expliquer l'évolution de la résistance négative avec la fréquence N du balayage de la tension de polarisation. Bien que le courant tunnel soit de nature électronique, il semble donc qu'un autre phénomène intervient, dont la constante de temps est grande devant le temps de transit d'un électron de la cathode à l'anode. L'influence de la pression d'oxygène, sur les caractéristiques courant-tension, montre que l'effet de RDN est lié à la présence d'ions positifs à l'intérieur de l'isolant. Ceci a d'ailleurs été mis en évidence en comparant les courbes I = f(V) pour de l'oxyde de silicium contenant ou non des impuretés (63). Enfin, divers expérimentateurs ont montré que,pour des structures dissymétriques Al-Al_2O_3-Au, il est plus facile d'obtenir une résistance négative lorsque l'électrode positive est constituée par une couche d'or dont le coefficient de diffusion est plus grand que celui de L'aluminium. Ce fait, bien qu'ayant été l'objet d'une controverse (64), a été confirmé par nos propres expériences : nous avons vu que l'apparition de la résistance négative nécessite une période de "formation" de courte durée pour des diodes Au-Al_2O_3-Au. Dans ce dernier cas, le rapport I_M/I_m est, en règle générale, plus élevé que pour des structures Al-Al_2O_3-Al. La diffusion d'ions métalliques a alors pour consequence, d'une part, l'augmentation de l'amplitude du courant tunnel et, d'autre part, la création près de la cathode d'un domaine à fort champ électrique ; la largeur de ce domaine, comme nous le montrerons plus loin, peut varier sous l'action du champ électrique appliqué, par suite de la migration d'ions à l'intérieur de l'isolant. Nous allons maintenant voir que cette migration peut intervenir même dans le cas où la caractéristique électrique I = f(V) ne présente pas un effet de résistance différentielle négative.

3 - CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES SANS RESISTANCE NEGATIVE -

Nous allons chercher tout d'abord la forme de la barrière de potentiel qui convient pour calculer les courbes I = f(V), puis nous mettrons en évidence un effet de polarisation de type Debye dû à la migration d'ions à l'intérieur du diélectrique.

3-1 - Calcul de la forme de la barrière de potentiel -

Nos expériences sur les diodes Al-Al_2O_3-Al et Au-Al_2O_3-Au, ont montré que l'on pouvait écrire : $\log I = a\sqrt{V} + b$. La barrière qui permet d'obtenir une telle loi a une forme trapézoïdale. La figure 43 donne $\log I = f(\sqrt{V})$, calculé théoriquement pour une diode dont l'épaisseur est de 100 Å ; cette dernière a été divisée en 100 parties. Le calcul a été fait sans utiliser les simplifications signalées plus haut. On a cependant considéré uniquement les électrons dont l'énergie est comprise entre E_F et $E_F - 2eV$, car pour ceux dont l'énergie W est inférieure à $E_F - 2eV$ le facteur de transmission de la barrière est négligeable. D'autre part, la valeur de I (voir III.1.4) a été évaluée en faisant une approximation ; celle-ci consiste à minorer l'intégrale :

$$J = \int_{E_F - 2eV}^{E_F} \mathcal{C}(W) \cdot N(W)\, dW ,$$

en la remplaçant par la somme discrète :

$$J(V) = \sum_{W_o = E_F - 2eV}^{E_F} \frac{\partial J(V,W)}{\partial W} \quad dW \quad .$$

ou encore :

$$J(V) = \left\{ \left[\frac{\partial J(V,W)}{\partial W} \right]_{W = W_o} + \left[\frac{\partial J(V,W)}{\partial W} \right]_{W = W_o + \Delta W} + \cdots \right\} \Delta W$$

La valeur de ΔW est égale à 0,02 eV. Le calcul complet a été effectué en langage FORTRAN à l'aide d'un ordinateur IBM 360/44. On trouvera les courbes $\log I = f(\sqrt{V})$, pour deux hauteurs de barrière égales à 0,6 eV et 1eV. Ceci montre que, lorsqu'une structure a une caractéristique $I = f(V)$ continuellement croissante, l'isolant est électriquement neutre, sauf aux abords de la cathode ; on a tenu compte de la présence d'ions, en conservant un potentiel constant, dans un domaine d'épaisseur δ (*) situé près de l'électrode négative. La condition de neutralité électrique de la masse de l'isolant n'exclut pas une conduction de type Poole-Frenkel, la forme de la barrière de potentiel, entre chaque impureté, étant assimilable à celle d'un trapèze. Ceci peut d'ailleurs expliquer que la valeur expérimentale du courant, pour une épaisseur importante de la structure, est plus grande que la valeur théorique, calculée en supposant que le diélectrique ne contient pas d'impuretes ioniques.

(*) On désignera par la même notation, δ, le domaine et son épaisseur.

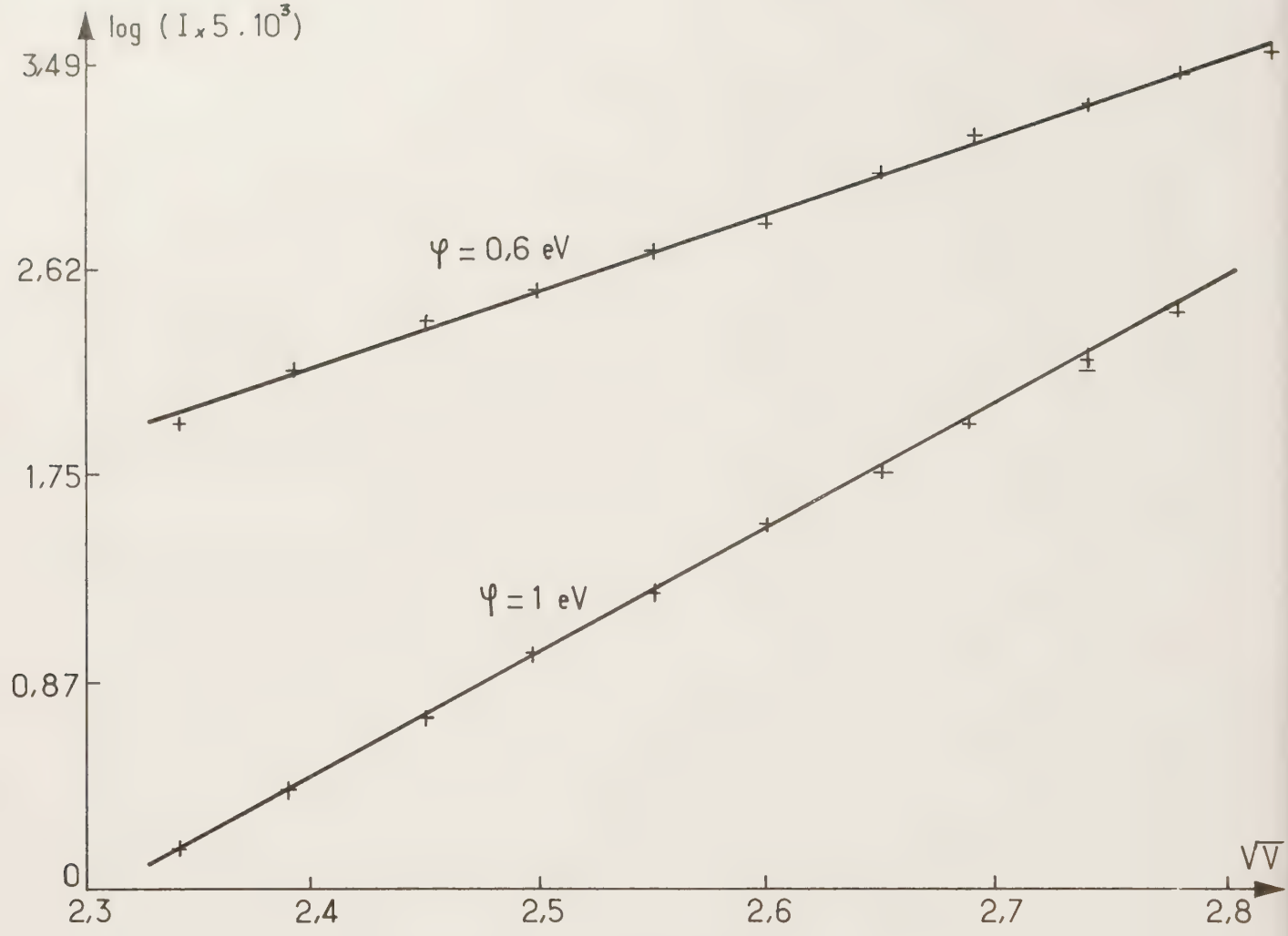


Fig: 43

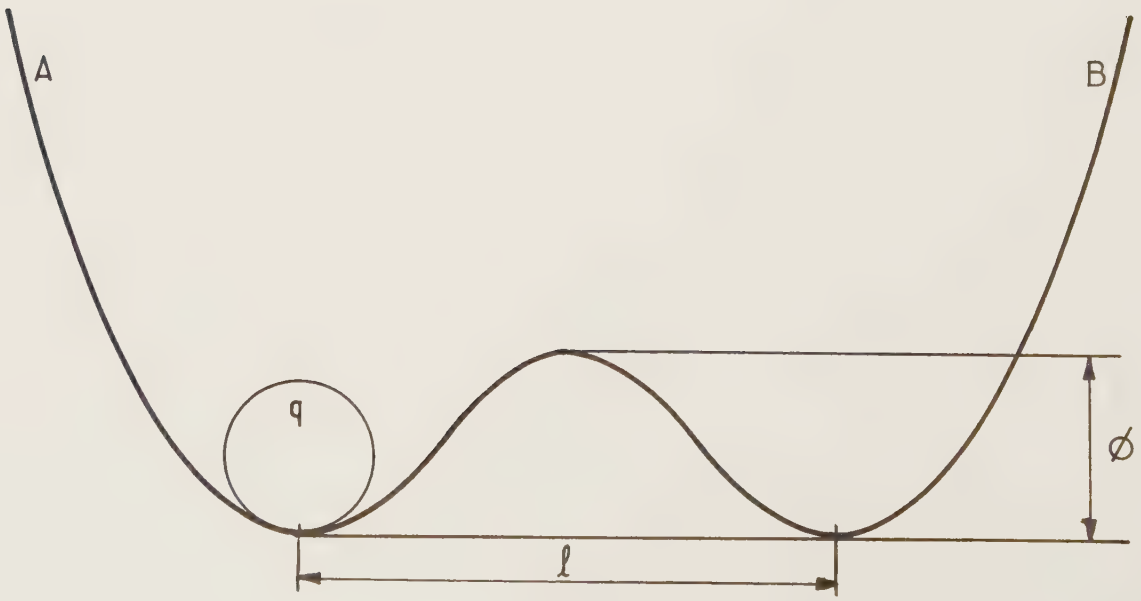


Fig: 44

L'évolution des caractéristiques électriques (figure 12), qui se traduit par une decroissance du courant, peut être expliquee si on suppose une augmentation de la largeur du domaine δ

Nous allons voir maintenant que, si l'on maintient une différence de potentiel constante pendant un temps suffisamment long, il est possible d'avoir une migration ionique, la couche diélectrique restant toujours électriquement neutre.

3-2 - Phénomène de polarisation -

Considérons un ion enfermé dans un double puits de potentiel (figure 44). Appelons ν_s la fréquence de vibration de cet ion, φ la hauteur de barrière qui sépare les positions A et B en l'absence de champ électrique E appliqué. Soit, n_1 et n_2 les densités des ions, de charge q, qui occupent les positions A et B. La température du milieu est T. La probabilité de transition de la position A vers la position B est (65) :

$$\nu^+ = \frac{(kT)^3}{h^3 \nu_s^2} \exp\left(- \frac{\varphi}{kT} + \frac{Eql}{2kT} \right)$$

De même pour la transition de B vers A :

$$\nu^- = \frac{(kT)^3}{h^3 \nu_s^2} \exp\left(- \frac{\varphi}{kT} - \frac{Eql}{2kT} \right)$$

Posons :

$$\nu = \frac{(kT)^3}{h^3 \nu_s^2} \exp\left(\frac{\varphi}{kT} \right) \quad \text{et} \quad x = \frac{Eql}{2kT}$$

Soit :

$$\nu^+ = \nu \exp(x)$$

$$\nu^- = \nu \exp(-x)$$

On peut écrire les variations du nombre d'ions, pour chacune des positions A et B :

$$\frac{dn_1}{dt} = - n_1 \nu^+ + n_2 \nu^-$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 \nu^+ - n_2 \nu^-$$

On a toujours $n_1 + n_2 = n$, d'où :

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1(\nu^+ + \nu^-) + n\nu^- \quad \text{Soit :}$$

$$\frac{dn_1}{n_1} = -2\nu \ \text{ch}\, x \, dt$$

On obtient : $n_1 = a \exp(-2\nu t \ \text{ch}\, x) + P$,

P étant une solution particulière de l'équation différentielle avec second membre. En calculant P on trouve :

$$n_1 = a \exp(-2\nu t \ \text{ch}\, x) + \frac{n}{2} \ \frac{\exp - x}{\text{ch}\, x}$$

Pour $t = 0$ et à l'équilibre thermique, on a : $n_1 = \frac{n}{2}$

Le courant ionique i_o est tel que :

$$i_o = q\,l \ \frac{dn_1}{dt}$$

En tenant compte de la condition pour $t = 0$ qui permet de calculer la valeur de a, on en déduit :

$$i_o = q\,l\,\nu n \ \text{sh}\, x \left[\exp(-2\nu t \ \text{ch}\, x) \right] \qquad [9]$$

La courbe $i_o = f(x)$ passe par un maximum lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{1}{2\nu t} \ \frac{2 \ \text{ch}\,(\frac{Eql}{2kT})}{\text{ch}\, 2(\frac{Eql}{2kT}) - 1} = 1$$

Ce maximum dépend du champ électrique E ; il est cependant possible de montrer qu'il en est pratiquement indépendant en tenant compte de la fonction de distribution des particules (65). Les courbes de la figure 45 montrent la variation théorique du courant i_o en fonction de x pour diverses valeurs du paramètre $2\nu t$ (équation[9]).

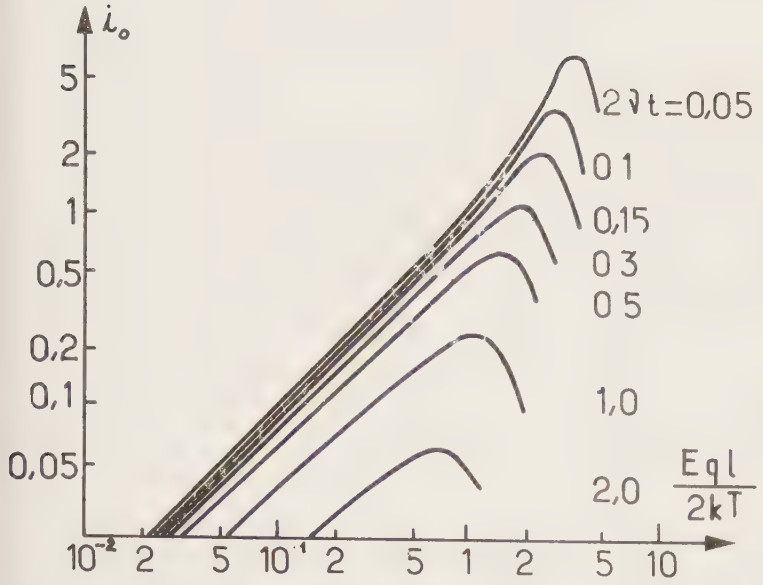
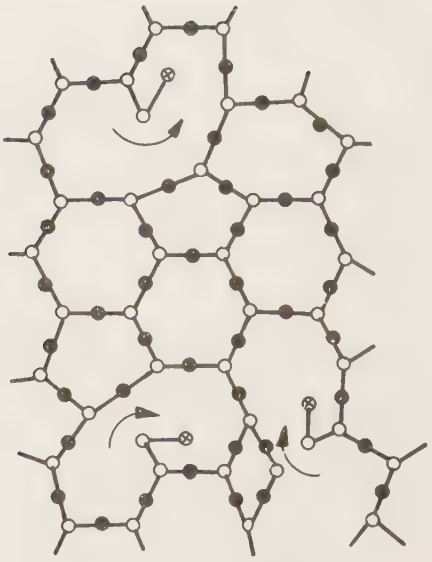


Fig: 45



- Silicium
- Oxygene
- Impureté

Fig: 47

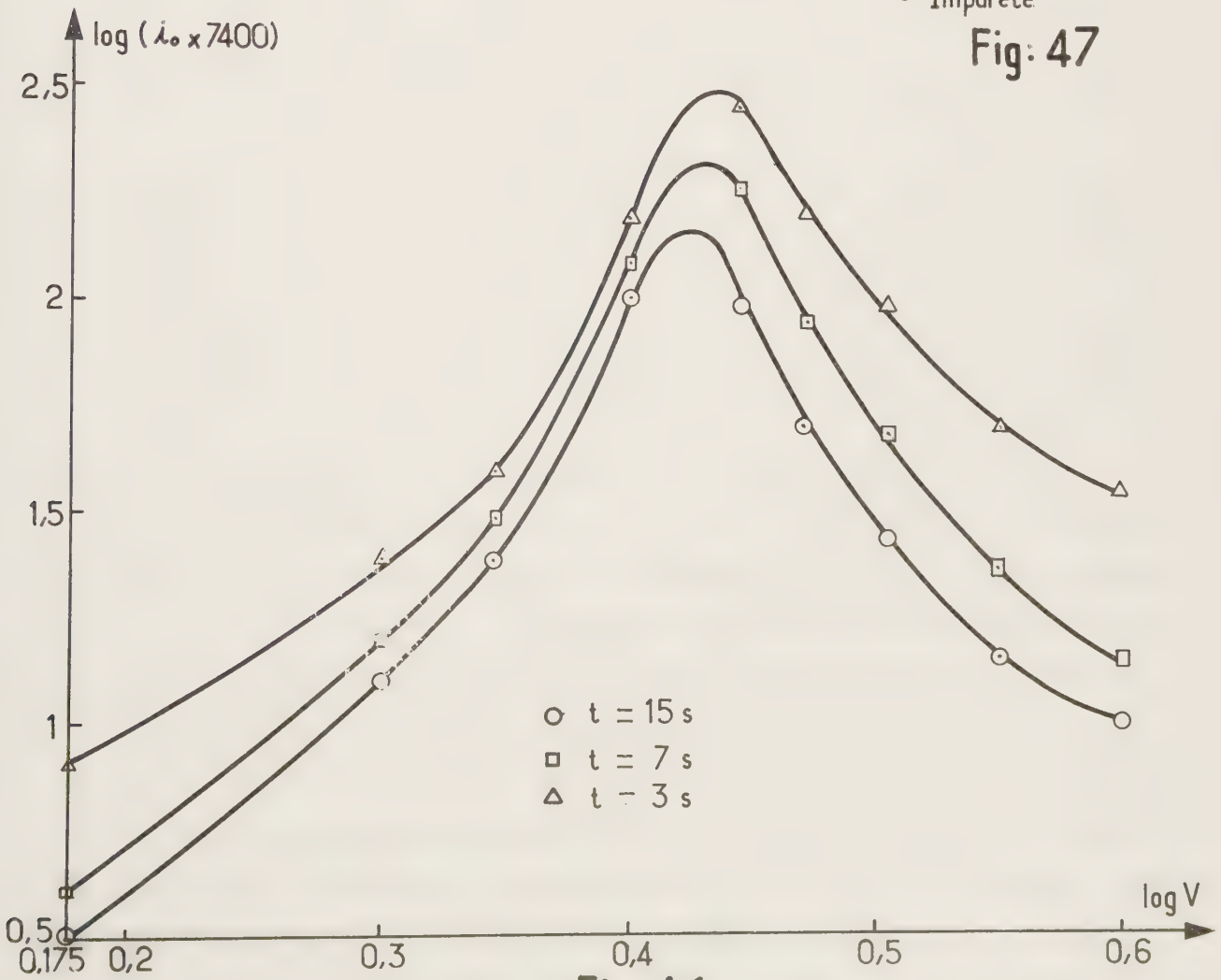


Fig: 46

Nous avons tracé les courbes expérimentales $\log i_o = f(\log V)$, dans le cas de diodes dont l'isolant est de l'oxyde de silicium (figure 46) (66). Celles-ci sont calculées à l'aide des variations de l'intensité I du courant en fonction du temps t, pour diverses tensions de polarisation. On peut constater que I tend vers I_{eq} lorsque t augmente. Si les valeurs de V et de t sont données on a : $i_o = I - I_{eq}$. En effet, I_{eq} représente un courant électronique pur, alors que I est égal à la somme du courant ionique, tel que nous l'avons calculé et du courant d'électrons I_{eq}. Il se produit également, un phénomène de ce type pour les diodes Al-Al_2O_3-Al, comme nous l'avons vu en I 2 1 et pour les diodes Au-MgF_2-Au (67).

Les courbes obtenues à partir des expériences ont les mêmes propriétés que les courbes théoriques ; on met ainsi en évidence un déplacement d'ions à l'intérieur de l'isolant. Cette migration a une très faible constante de temps et n'est pas observable lors du tracé des caractéristiques I f(V), lorsque l'isolant est l'alumine. Il n'en est pas de même avec l'oxyde de silicium. Dans ce dernier cas, la structure étant placée dans une atmosphère d'oxygène, le courant décroît de façon exponentielle, à partir d'une valeur de la tension appliquée peu différente de celle pour laquelle la courbe $i_o = f(V)$ passe par un maximum. Il est possible de donner une interprétation physique du phénomène observé (68) (69) : le réseau d'oxyde de silicium est représenté par la figure 47 ; les impuretés, qui peuvent être des atomes d'oxygène ionisés, subissent une rotation sous l'action du champ électrique appliqué. Notons cependant, que la valeur de l , calculée à l'aide des courbes experimentales $i_o = f(x)$, est approximativement égale à 40 Å. Le déplacement de l'atome ionisé correspond donc au franchissement de plusieurs puits de potentiel successifs.

Une étude détaillée du courant de décharge, pour des structures comportant un oxyde amorphe, a été faite (70) en vue d'interpréter la loi de Curie et Von Schweidler $I = at^{-m}$; on en déduit que les valeurs des paramètres m et a dépendent de la distribution spatiale des pièges inclus dans l'isolant et d'un processus de polarisation diélectrique.

Nous allons, dans le chapitre suivant, donner une interprétation de l'effet de résistance négative plus complète que celle que nous avons exposée précédemment. Pour cela, nous allons nous intéresser , tout d'abord, à la forme de la barrière de potentiel à l'intérieur du diélectrique, lorsque la résistance négative apparaît. Nous verrons ensuite le mécanisme de la diffusion qui peut intervenir pendant un balayage de la tension ; ceci nous permettra de calculer les variations de la capacité de la structure, en fonction de la tension appliquée et d'effectuer une comparaison avec les résultats expérimentaux. Enfin, nous examinerons l'influence des conditions expérimentales sur le phenomène de résistance différentielle négative.

4 - INTERPRETATION DE L'EFFET DE RESISTANCE NEGATIVE -

4-1 - Calcul de la forme de la barrière de potentiel -

L'hypothèse de Simmons, sur la diffusion d'ions métalliques à l'intérieur de l'isolant, semble pouvoir être vérifiée tant sur le plan expérimental que théorique. Dans ce dernier cas, nous verrons qu'une barrière de potentiel dont la forme est justifiée par la présence d'ions positifs à l'intérieur de la couche diélectrique, conduit à des courbes $I = f(V)$ qui sont en accord avec les tracés expérimentaux.

D'autre part, il a été montré (63) (71), en comparant les propriétés électriques de couches d'oxyde de silicium obtenues par bombardement électronique et par pulvérisation thermique, que l 'effet de résistance négative n'apparaît que lorsque les couches contiennent des ions d'aluminium (métal employé pour réaliser les électrodes). Une étude faite par microdiffraction électronique permet d'observer la formation de silicates d'aluminium et de composés de type quartz qui, dans les conditions de l'expérience, ne peuvent être stabilisés que par la présence d'ions aluminium.

Nous allons voir ici, que l'allure des courbes $I = f(V)$ permet également de justifier la présence de ces ions. Pour cela, nous allons étudier le domaine de tension qui se trouve au-delà de la "tension de vallée", V_m pour laquelle on a le courant I_m. En effet, pour $V > V_m$ il ne semble pas qu'il se produise de transformation à l'intérieur de la structure M.I.M. Le coefficient de transmission peut être alors calculé simplement en faisant intervenir une forme de barrière de potentiel, cette forme étant conservée pour toutes les valeurs de la tension de polarisation appliquée à la diode.

Nous avons déjà vu, lorsque la barrière de potentiel est telle que $U(x) = Ax + B$, que l'on a : $\log I = a\sqrt{V} + b$. La figure 48 représente $\log I = f(\sqrt{V})$, pour une diode Al-Al_2O_3-Al. Cette courbe correspond à un courant I continuellement croissant, lorsque la tension augmente de 0 à V, sachant que la variation de V à 0 s'accompagne d'un effet de résistance négative reproductible lors des balayages suivants. La figure 49 est obtenue dans des conditions identiques, la structure ayant des électrodes en or.

On constate dans les deux cas, un écart à la loi $\log I = a\sqrt{V} + b$, lorsque, $\sqrt{V} > 2{,}4$.

On a représenté (figure 50) de la même façon $\log I = f(\sqrt{V})$, pour une structure Al-Al_2O_3-Al dont la caractéristique courant tension met en évidence une résistance négative ; on a dans ce cas $V > V_m$; l'écart signalé plus haut existe également.

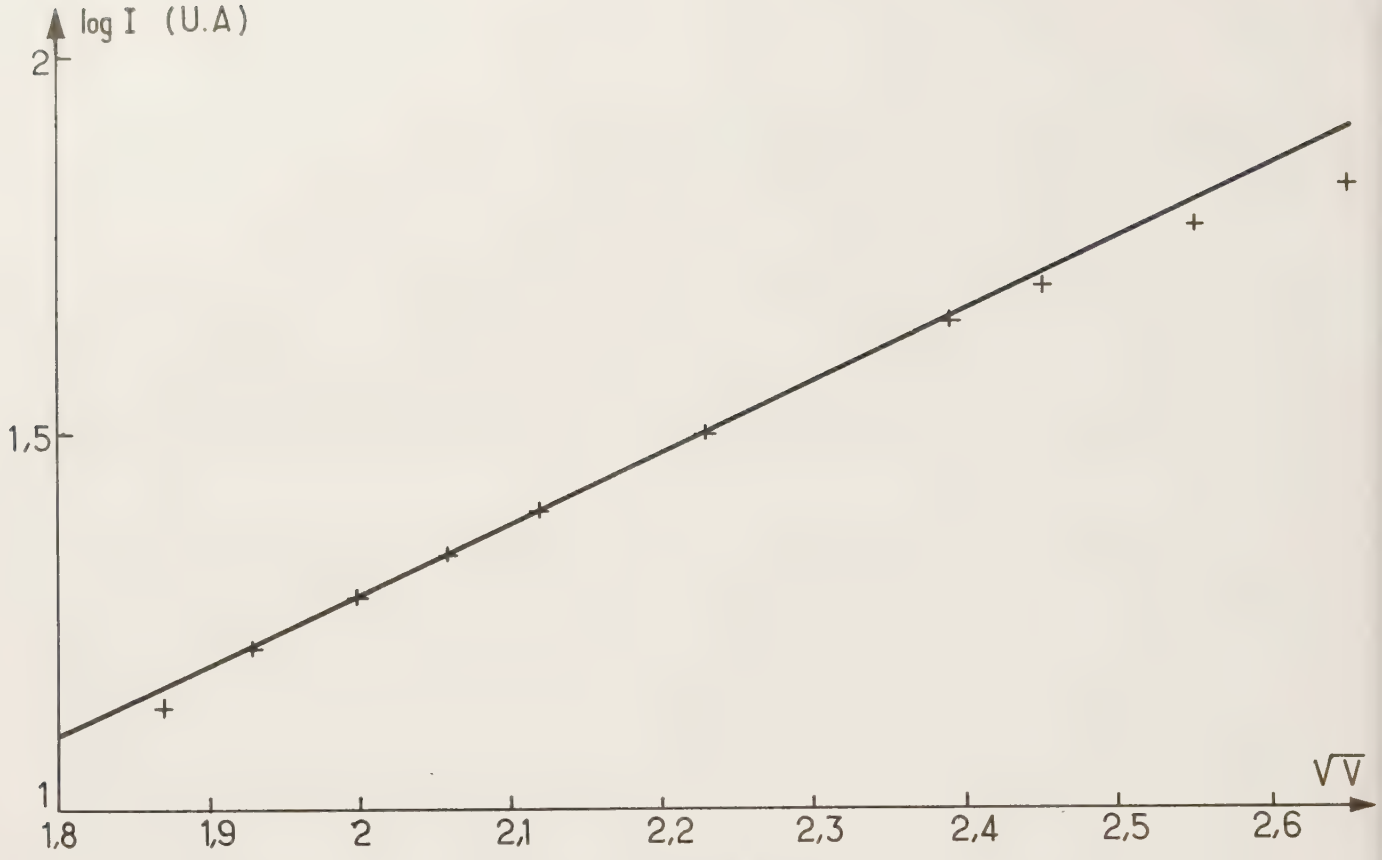


Fig: 48

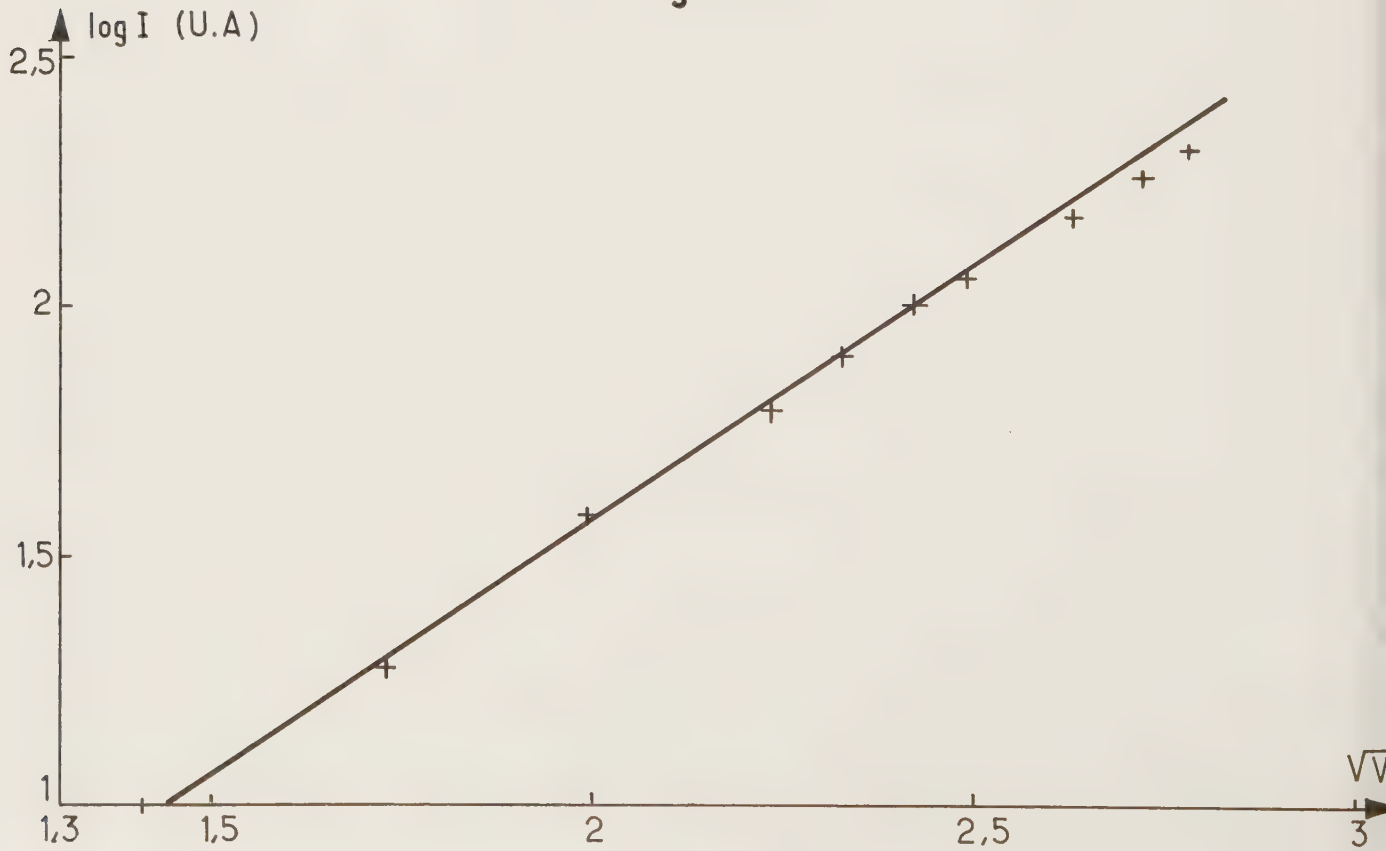


Fig: 49

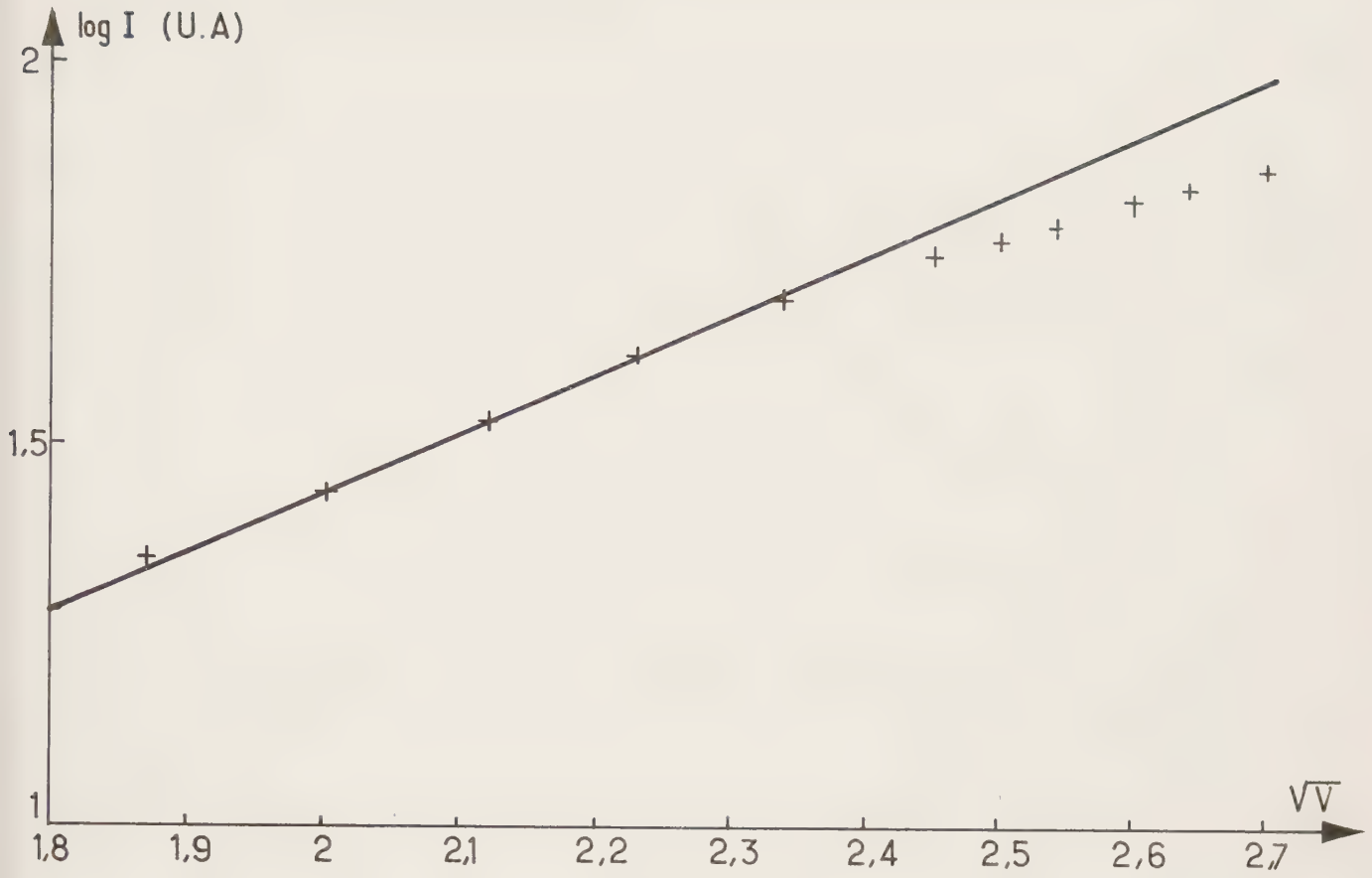

log I (U.A)
2
1,5
1
√V
1,8
1,9
2
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7

Fig: 50

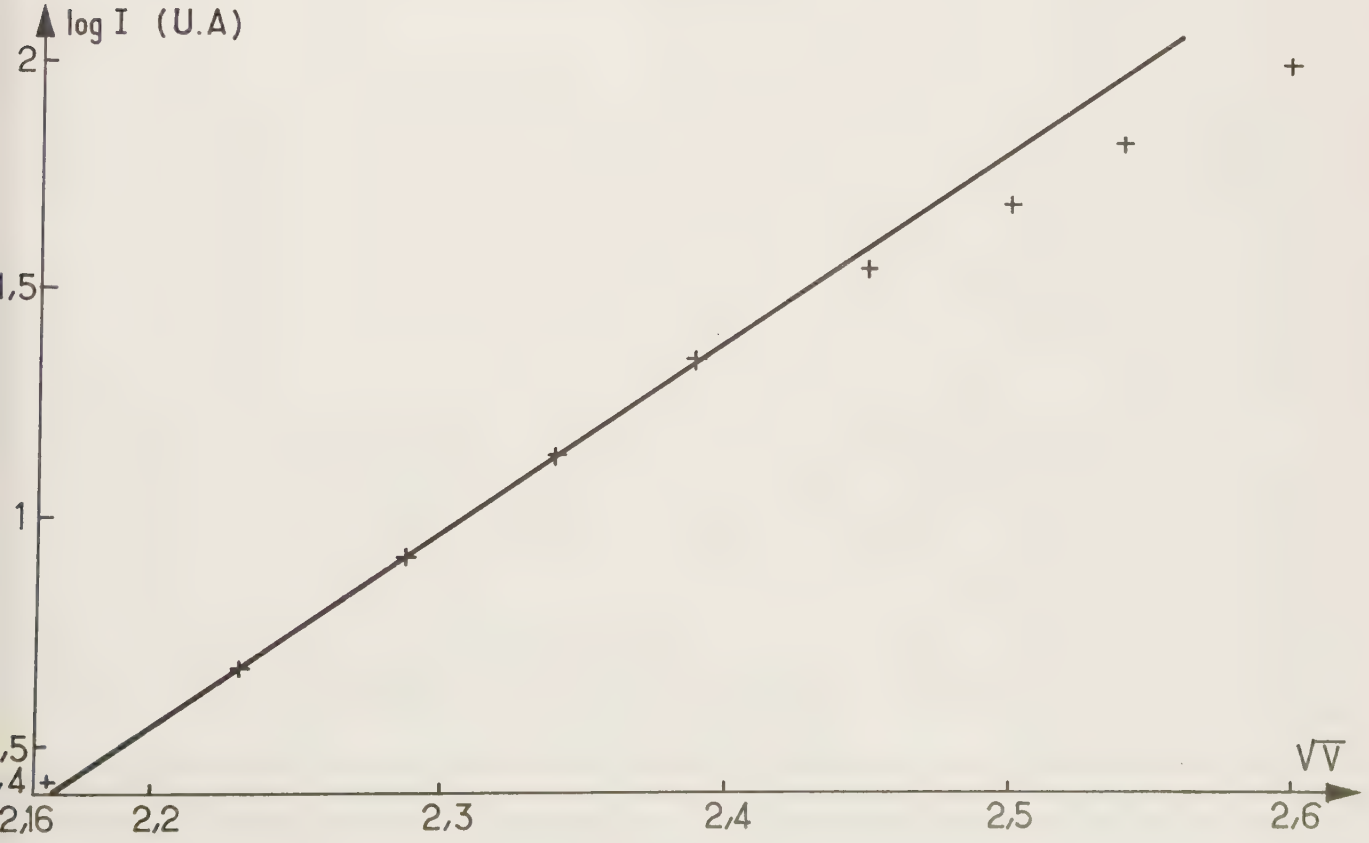

log I (U.A)
2
1,5
1
√V
2,16
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6

Fig: 51

Nous avons donc cherché une forme de la barrière de potentiel qui permette d'obtenir théoriquement de telles courbes. Ainsi sur la figure 51 est représentée la courbe log I = f($\sqrt{V}$), déduite de la caractéristique théorique I = f(V) d'une diode dont la hauteur de barrière est égale à 1 eV ; l'épaisseur de l'isolant est : d = 100 Å. La distribution de potentiel dans l'espace interélectrodes est donnée par :

$U(x) = Cte = U_{MAX}$, pour $0 < x < \delta$,
avec $\delta = Cte$, lorsque $V > V_m$.

$U(x) = a \exp b\, x$, pour $\delta < x < d$.

Les conditions aux limites sont : $U(x) = U_{MAX}$ pour $x = \delta$ et $U = E_F + \varphi - V$ pour $x = d$. On en déduit :

$$U(x) = U_{MAX} \exp \left[\frac{\delta - x}{d - \delta} \operatorname{Log} \frac{U_{MAX}}{E_F + \varphi - V} \right] \text{ , avec } \delta < x < d$$

Le facteur de transmission a été calculée après avoir divisé l'épaisseur de l'isolant en 100 parties et en appliquant la méthode décrite au paragraphe III.3.1.

Le résultat obtenu montre que pour $\sqrt{V} > 2{,}4$, il existe un écart à la loi log I = a $\sqrt{V}$ + b, semblable à celui que nous avons constaté précédemment. Ceci nous permet de conclure que, lorsque la caractéristique courant-tension d'une diode M.I.M présente un effet de résistance négative, la barrière de potentiel a une forme exponentielle. La concavité de la courbe U(x) est tournee vers le haut. Une telle déformation peut être attribuée à la présence d'ions positifs dans la masse de la couche isolante.

Dans l'exposé des expériences, nous avons vu que la pression partielle d'oxygène avait une grande influence sur la forme des courbes I = f(V) ; la résistance négative disparaît lorsque P_{O_2} augmente. La figure 52 représente log I = f($\sqrt{V}$), pour une structure Au-Al_2O_3-Au, avec $P_{O_2} = 3.10^{-4}$ torr et $V > V_m$.

La figure 53 donne le même graphe, avec $P_{O_2} = 5.10^{-3}$ torr. Lorsque $P_{O_2} = 3.10^{-4}$ torr, on a log I = a $\sqrt{V}$ + b ; d'autre part, si $P_{O_2} = 5.10^{-3}$ torr, l'écart à la loi linéaire, pour $\sqrt{V} > 2{,}4$, conduit à un courant de polarisation supérieur à celui qui peut être calculé à l'aide de cette loi. La courbe U(x) dont la concavité est tournée vers le haut pour une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-6} torr, évolue donc avec P_{O_2} ; la concavité est tournée vers le bas pour : $P_{O_2} > 3.10^{-4}$ torr.

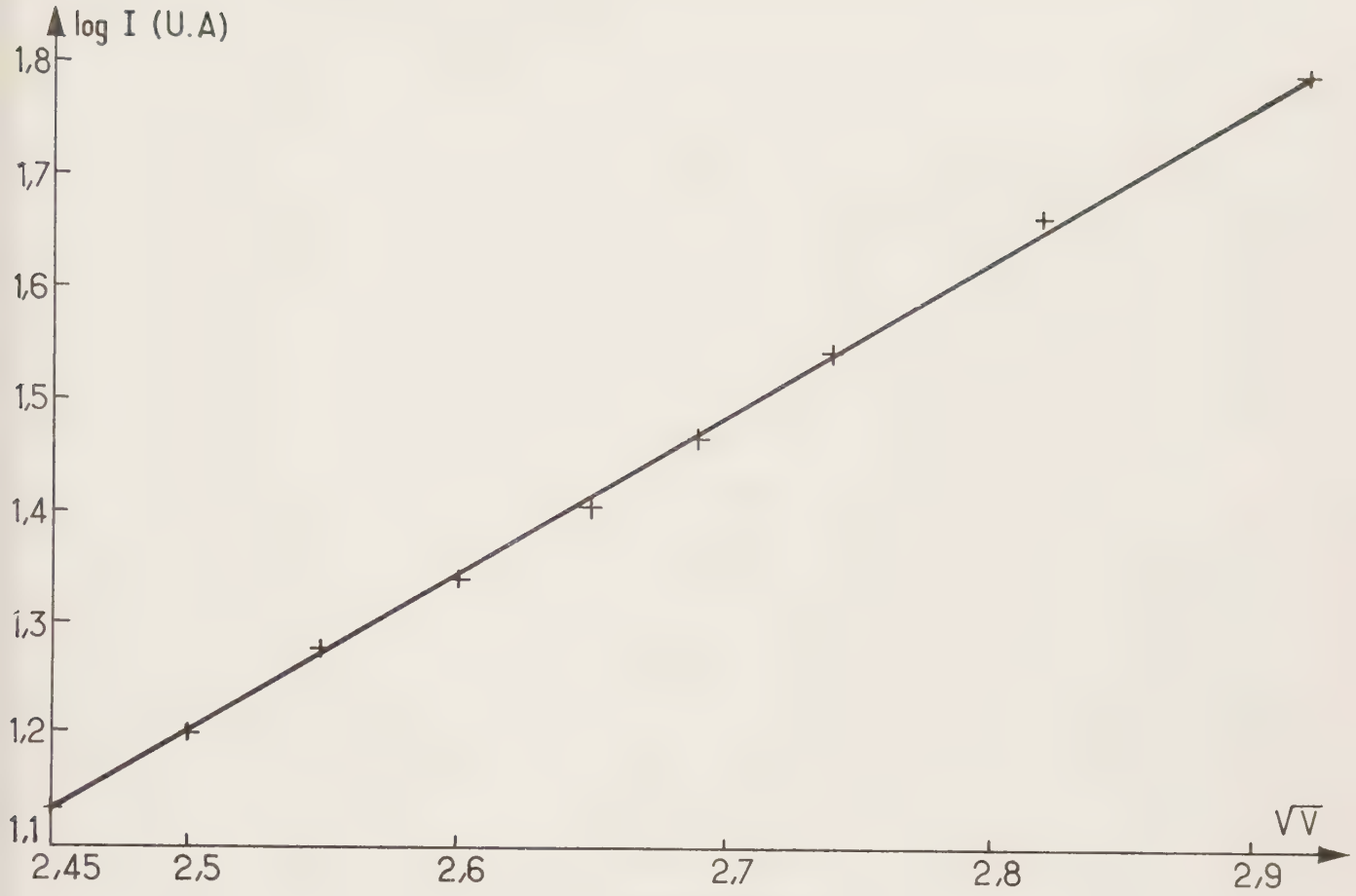

log I (U.A)
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
√V
2,45
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9

Fig: 52

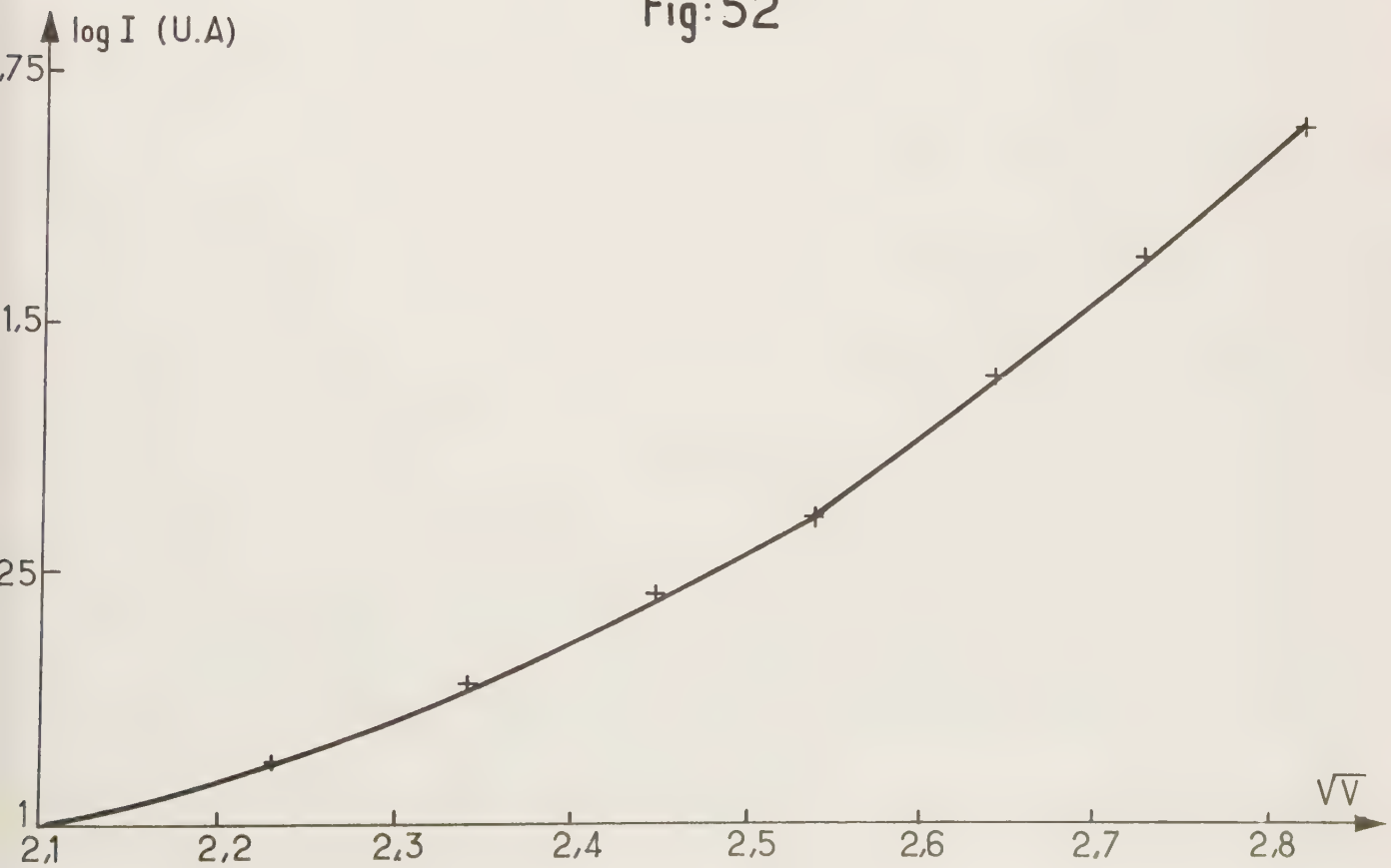

log I (U.A)
,75
1,5
25
1
√V
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8

Fig: 53

On peut en déduire que les ions positifs qui sont contenus à l'intérieur de la couche diélectrique sont progressivement neutralisés. Il est même possible d'obtenir un excès de charges négatives ; celles-ci peuvent être attribuées à des atomes d'oxygène ionisésqui diffusent à travers l'électrode en contact avec l'atmosphère ambiante. Le fait que la concavité de la fonction U(x) change de sens explique la décroissance du courant en fonction de la pression P_{O_2} : les electrons traversent une barrière de potentiel dont l'épaisseur augmente.

L'existence de la résistance différentielle négative semble liée à la présence des ions positifs, ce qui confirme l'hypothèse de Simmons. En effet, le phénomène n'apparaît que lorsque la concavité de la courbe U(x) est dirigée vers le haut. Il disparaît si cette concavité change de sens. La "formation" de la structure correspond donc bien à l'injection d'ions métalliques dans l'isolant. Nous avons constaté également que sa durée est plus longue lorsque les électrodes sont en aluminium que lorsqu'elles sont en or, ce qui est en accord avec les valeurs des coefficients de diffusion des deux métaux.

Il est donc possible d'interpréter les courbes $I = f(V)$, caractéristiques d'un effet de résistance négative, lorsque $V > V_m$, en déterminant une forme de barrière de potentiel dont l'équation analytique est invariante, quelle que soit la valeur de V, dans le domaine de tension considéré. Il n'en est pas de même lorsque $0 < V < V_m$. Nous allons maintenant utiliser les mesures de capacité pour analyser le problème posé.

Dans ce qui précède nous avons supposé que la valeur de δ était constante. Nous allons voir que, si la tension de polarisation est comprise entre 0 et V_m, la largeur de ce domaine varie. Nous donnerons ensuite une interprétation physique de cette variation en tenant compte de phénomènes de diffusion dans la couche diélectrique.

4-2 - Interprétation des mesures de capacité -

Nous venons de montrer que la courbe U(x) avait la forme d'une exponentielle lorsque la caractéristique courant-tension traduit un effet de R.D.N. Nous allons considérer ce modèle pour calculer la capacité de la structure, en y apportant une simplification qui consiste à supposer entre la cathode et l'anode : $U(x) = a \exp bx$. Il semble donc que l'on néglige l'existence du domaine d'épaisseur δ . En fait, il est possible d'en tenir compte si on adopte, pour la fonction U(x), les conditions aux limites (sur chacune des électrodes) suivantes (figure 54) :

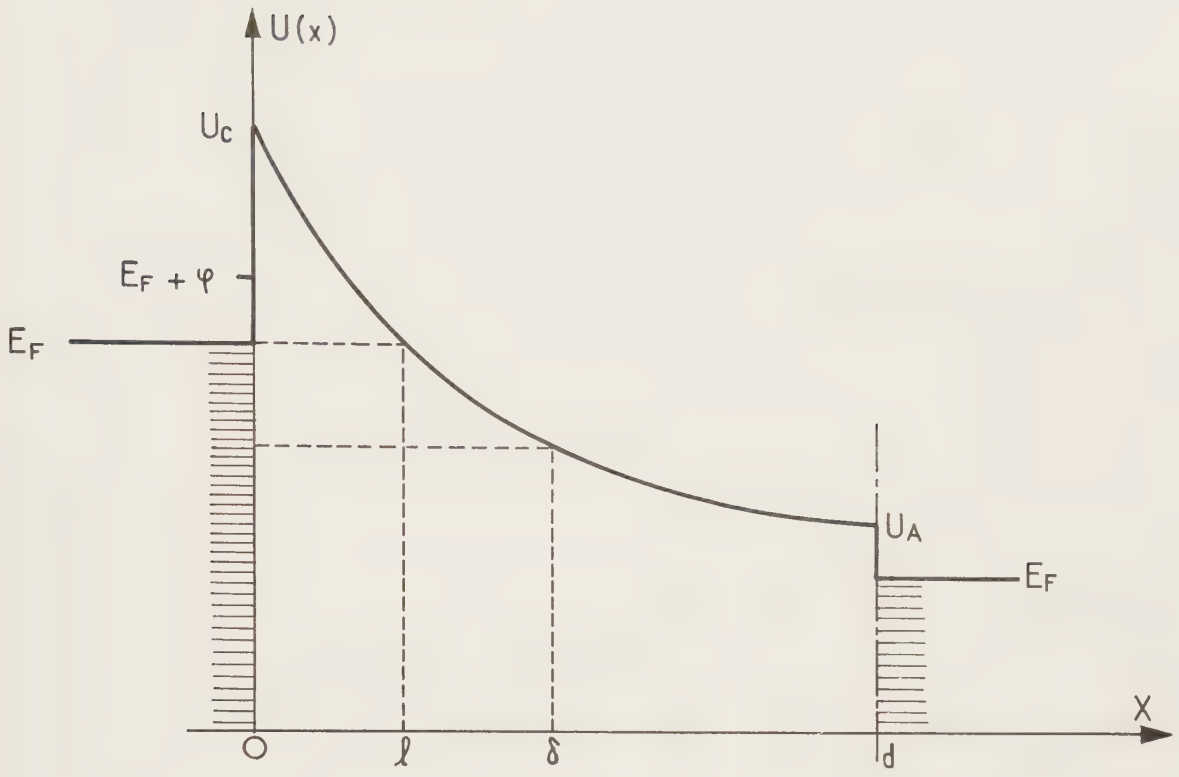


Fig: 54

U(x) , pour x = d , vérifie la relation $U_A = E_F + \varphi - V$

U(x) , pour x = 0 , vérifie la relation $U_c > E_F + \varphi$

La valeur de U_c permet donc de déterminer celle de δ. On peut définir δ, comme étant la largeur d'un domaine aux bornes duquel la chute de tension est égale à U_c/e_n , e_n étant la base des logarithmes népériens. Calculons tout d'abord la capacité du condensateur ainsi défini. Cette capacité est mesurée à l'aide d'une tension alternative v , en fonction de la tension de polarisation V.

Les conditions aux limites sont : x = 0 , U = U_c et x = d , U = U_A. En prenant, pour origine de l'énergie, le fond de la bande de conduction du métal on a : $U_c > U_A$. On en déduit l'expression analytique de la distribution de l'énergie dans l'espace interélectrodes :

$$U = U_c \exp\left[\frac{x}{d} \text{ Log } \frac{U_A}{U_c}\right]$$

ou encore $U = U_c \exp(\frac{x}{A})$, avec $\frac{1}{A} = \frac{1}{d} \text{ Log } \frac{U_A}{U_c}$

Le champ électrique à l'intérieur de l'isolant est :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, V \qquad \text{et} \qquad \vec{E} = \overrightarrow{\text{grad}}\, U$$

d'où : $E = \frac{U}{A}$

La densité de courant est $J = \gamma E$, soit $\gamma = \frac{IA}{SU}$.

On a donc :

$$\gamma = \frac{IA}{SU_c} \exp(-\frac{x}{A})$$

On peut écrire :

$$\gamma = \gamma_o \exp(-\frac{x}{A}) \quad , \text{ en posant } \gamma_o = \frac{IA}{SU_c} .$$

La surface de la structure M.I.M. est égale à S.

On superpose une tension alternative, $v(t) = ve^{j\omega t}$, que l'on supposera assez faible pour ne pas modifier la valeur de γ . Il en résulte un courant alternatif :

$$\vec{i}(t) = \left[\gamma \vec{E_1}(t,x) + \epsilon_r \epsilon_o \frac{\partial \vec{E_1}(t,x)}{\partial t} \right] S$$

Si l'on pose, que les grandeurs : champ électrique $E_1(t,x)$, potentiel local $v_1(t,x)$, courant électrique $i(t)$, sont définies par :

$$E_1(t,x) = E_1(x)\, e^{j\omega t}$$

$$v_1(t,x) = v_1(x)\, e^{j\omega t}$$

$$i(t) = i\, e^{j\omega t}$$

Il vient :

$$i = S\left[\gamma + j\omega \epsilon_r \epsilon_o \right] E_1(x)$$

et donc :

$$\frac{dv_1(x)}{dx} = - \frac{i}{S(\gamma + j\omega\epsilon_r\epsilon_o)}$$

Par suite, l'amplitude complexe v, de la tension $v(t) = v\, e^{j\omega t}$, aux bornes de la structure, est :

$$v = \int_0^d v_1(x)\, dx = \frac{i}{S} \int_d^0 \frac{dx}{\gamma + j\omega\epsilon_r\epsilon_o}$$

L'impédance Z s'écrit sous la forme :

$$Z = \frac{v}{i} = \frac{i}{S} \int_0^d \frac{dx}{\gamma_o e^{-\frac{x}{A}} + j\omega\epsilon_r\epsilon_o}$$

On obtient :

$$Z = \frac{A}{j\omega\epsilon_r\epsilon_o S} \left[\text{Log}\left(1 + j\omega\tau_o \frac{U_A}{U_c}\right) - \text{Log}\left(1 + j\omega\tau_o\right) \right]$$

avec $$\tau_o = \frac{\epsilon_r\ \epsilon_o}{\gamma_o}$$

On trouve ainsi le logarithme d'un nombre complexe, dont il faut naturellement choisir la détermination. On prend la détermination principale.

En effectuant un développement en série, limité au deuxième ordre, on en déduit :

$$Z = \frac{A\tau_o}{\epsilon_r\epsilon_o S} \left[\frac{U_A}{U_c} - 1 + j\frac{\omega\tau_o}{2} - j\frac{\omega\tau_o}{2}\frac{U_A^2}{U_c^2} \right]$$

Ce développement est justifié car la quantité $\omega\tau_o = z$ vérifie la relation : $z < 1$. En effet, si on considère que la tension V est appliquée principalement aux bornes d'un domaine de largeur δ du diélectrique, on a : $\gamma_o \simeq \frac{J\delta}{V}$

Soit : $$z = \frac{\omega \epsilon_r \epsilon_o VS}{I\delta}$$

A une fréquence de 2300 Hz, avec $\epsilon_r = 8$, $S = 10^{-5}\ m^2$, $V = 4$ volts, $I = 3mA$, $\delta = 600\ \mathring{A}$, on obtient : $z \simeq 0,2$.

Calculons les parties réelle et imaginaire de Z. On a :

$$Re(Z) = \frac{U_A - U_c}{I}$$

D'autre part :

$$Im(Z) = \frac{A\tau_o^2}{2\epsilon_r \epsilon_o S} \left(1 - \frac{U_A^2}{U_c^2}\right)$$

ou encore :

$$Im(Z) = \frac{\omega \quad Ré\,(Z)^2 \epsilon_r \epsilon_o S}{2d} \quad \frac{\frac{U_A}{U_c} + 1}{\frac{U_A}{U_c} - 1} \text{ Log } \frac{U_A}{U_c}$$

Le circuit de mesure que nous avons utilisé est tel que : $Z = R - \frac{j}{C\omega}$, soit, $Im(Z) = -\frac{1}{C\omega}$. On peut donc calculer la valeur de C :

$$C = \frac{2d\left(\frac{U_A}{U_c} - 1\right)}{\omega^2 R^2 \epsilon_r \epsilon_o S \left(\frac{U_A}{U_c} + 1\right) \text{Log } \frac{U_A}{U_c}}$$

ou encore

$$C = K \frac{2(y-1)}{(y+1)\,\text{Log}\, y} \quad ,$$

avec $y = \frac{U_A}{U_c}$ et $K = \frac{d}{\omega^2 R^2 \epsilon_r \epsilon_o S}$

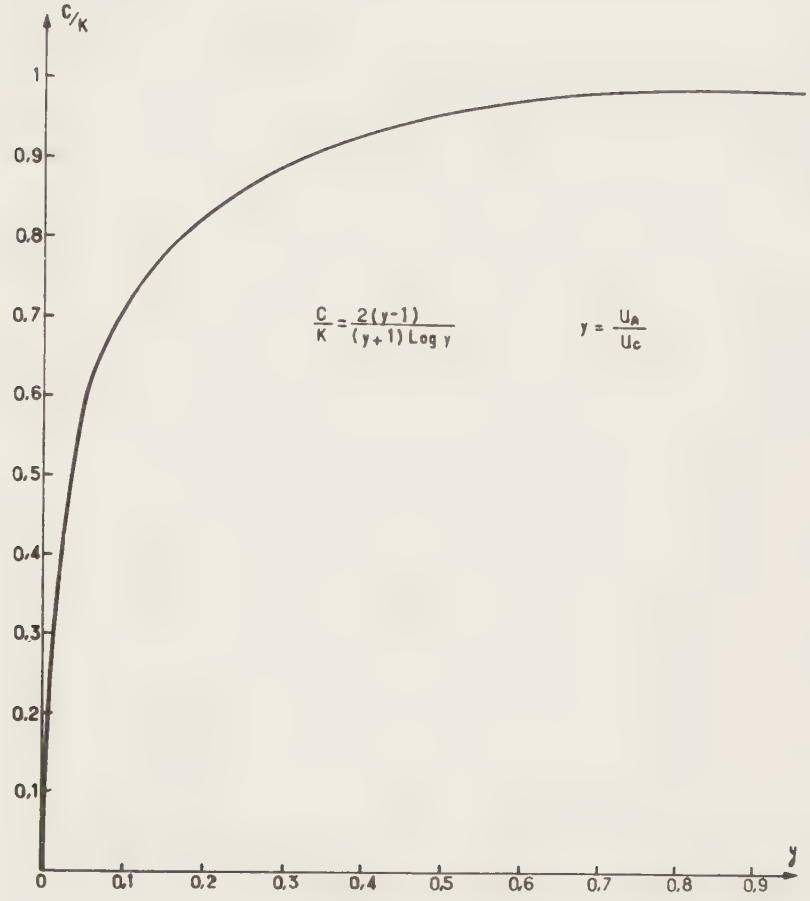

C/K
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
y
C/K = 2(y-1)/((y+1) Log y
y = UA/Uc

Fig: 55

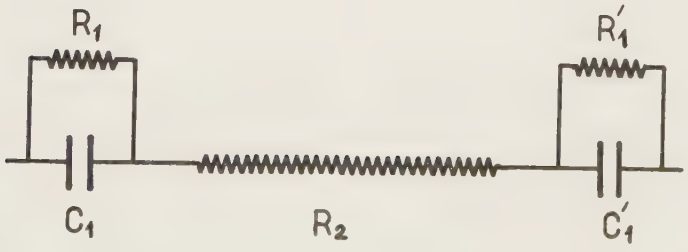

R1
R'1
C1
R2
C'1

Fig: 56

La figure 55 représente $C/K = f(y)$. Notons que, pour $y = 1$, on a $C = d/\omega^2 R^2 \epsilon_r \epsilon_o S$, ce qui permet d'evaluer l'epaisseur de la diode. Pour que la condition $y = 1$ soit vérifiée, il ne faut pas qu'il y ait eu une injection d'ions à l'intérieur de l'isolant. Ceci montre que le calcul de l'epaisseur d'une structure, effectue en utilisant la mesure de sa capacité, doit être considéré comme étant très approché.

On doit faire cette mesure tout de suite après avoir réalisé la diode (72) (73) (74) et utiliser une tension alternative de très faible amplitude. Afin d'éviter ces inconvénients les études actuellement en cours portent sur des couches d'oxyde dont l'épaisseur est contrôlée pendant leur réalisation, à l'aide d'un montage optique.

Si l'on considère que la barrière de potentiel est telle que, $U_c = Cte$ et $U_A = E_F + \varphi - V$, on peut calculer la variation du rapport $U_A/U_c = y$, lorsque V croît de 0 à 5 volts.
On a, $y_0 = 0,65$ et $y_5 = 0,4$, pour $U_c = 20$ eV.
Les valeurs de C/K correspondantes sont :

$$C_0/K = 0,98 \qquad \text{et} \qquad C_5/K = 0,94$$

Dans ces conditions, la capacité série de ladiode varie très peu au cours d'un balayage de la tension. Or, dans le cas où la caractéristique $I = f(V)$ présente un effet de résistance négative, nous avons vu que cette capacité, mesurée pour $V = 0$ et $V > V_m$, prend les valeurs C_{e_0} et C_{e_m}, telles que : $C_{e_m} = \dfrac{C_{e_0}}{g}$ où $1 < g < 5$.

D'autre part, la résistance série vérifie la relation : $R_{e_0} \simeq R_{e_m}$.
Soit : $K_o \simeq K_m$ On en déduit que le paramètre y prend, lorsque $V > V_m$, des valeurs inférieures à celles qui sont calculées en considérant $U_c = Cte$. On peut alors écrire, pour des tensions de polarisation égales à zéro et 5 volts : $U_{c_5} > U_{c_0}$.

La variation de U_A ne suffit donc pas pour justifier la décroissance de la capacité de la structure, ce qui montre que la largeur du domaine δ augmente lorsque le courant de polarisation I diminue. On voit également, d'après la figure 55, qu'il faut que U_c prenne une valeur suffisamment importante pour pouvoir enregistrer une décroissance de la valeur de la capacité. Ceci confirme le fait, déjà signale, que le rapport I_M/I_m doit être grand. En effet, plus le domaine δ s'élargit et plus I_m devient faible.

Il est possible de donner un modèle simplifié (figure 56) en représentant la structure M.I.M. par un circuit de résistance-capacité, R_1-C_1, en série avec une résistance R_2.

Ce modèle peut être complété par le circuit résistance-capacité, $R_1' - C'_1$; ce dernier n'a pratiquement pas d'influence dans le calcul du courant de polarisation.

Afin d'interpréter physiquement les mesures de C_e , on peut calculer l'impédance équivalente du circuit de la figure 56 : $Z_e = R_e - j / C_e\omega$.

On a en fonction des valeurs de C_1 , R_1 et R_2 :

$$Z_e = \frac{R_1 (1-j R_1 C_1 \omega)}{1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2} + R_2$$

Soit :

$$R_e = \frac{R_1}{1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2} + R_2$$

$$C_e = \frac{1+R_1^2 C_1^2 \omega^2}{R_1^2 C_1 \omega^2}$$

Pour des fréquences suffisamment faibles :

$$R_e \simeq R_1 + R_2$$

$$C_e \simeq \frac{1}{R_1^2 C_1 \omega^2}$$

Lorsque la structure évolue vers un état de forte impédance, R_1 augmente et par conséquent C_e diminue, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. D'autre part, la variation de R_e peut être faible si l'augmentation de la largeur δ n'est pas trop importante devant l'épaisseur totale de l'isolant. On utilise ainsi un circuit équivalent au modèle à deux couches de Maxwell-Wagner. Celui-ci traduit l'existence d'une composante de la polarisabilité due à la migration et à l'accumulation de charges dans certains domaines localisés d'un diélectrique. On peut, alors, calculer la valeur de la tangente de l'angle de perte, δ_p , de la couche d'oxyde. Si ϵ' et ϵ'' sont les parties réelle et imaginaire de la permittivité du milieu considéré, on obtient la valeur cherchée :

$$\operatorname{tg} \delta_p = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1 + \omega^2 \tau \tau_1}{\tau_1 - \tau}$$

avec

$$\tau = \frac{R_1 R_2 C_1}{R_1 + R_2} \qquad \text{et} \qquad \tau_1 = R_1 C_1$$

Pour une valeur de la pulsation suffisamment faible, telle que $\omega^2 \tau \tau_1 \ll 1$,

on a :

$$\text{tg } \delta_f \quad \frac{R_1 + R_2}{\omega R_1^2 C_1}$$

La tangente de l'angle de perte varie donc proportionnellement à l'inverse de la pulsation ω. Une variation de ce type a été mise en évidence expérimentalement pour des diodes Au-Si0-Au (51) (71).

Nous avons calculé l'épaisseur du domaine δ , en nous servant des valeurs expérimentales de la capacité, pour des diodes Au-Al_2O_3-Au. Cette épaisseur a été évaluée pour le niveau de Fermi de la cathode. On peut écrire, l étant la valeur cherchée :

$$E_F = U_c \exp\left[\frac{l}{d} \quad \text{Log} \quad \frac{U_A}{U_c}\right]$$

Soit :

$$l = d \quad \frac{\text{Log } U_c - \text{Log } E_F}{\text{Log } U_c - \text{Log } U_A}$$

On a obtenu en moyenne :

$$l \simeq 0{,}4 \quad d.$$

Soulignons que les mesures de capacité, même lorsque la caractéristique I = f(V) est continuellement croissante, mettent en évidence la présence d'impuretés à l'intérieur de l'isolant ainsi que leur migration (75) (76).

En conclusion, le phénomène de résistance différentielle négative est lié, d'une part, à la présence d'ions métalliques positifs dans la couche diélectrique et, d'autre part, à l'élargissement d'un domaine de largeur δ où la chute de tension se produit principalement. Nous allons, dans le

paragraphe suivant, donner une interprétation d'une telle évolution. Celle-ci peut être attribuée à une diffusion d'ions, au cours du tracé des caractéristiques courant-tension de la structure. Il est évident que nous ne pourrons faire qu'une étude approchée, car il s'agit ici d'un problème d'inter-surface, entre deux couches de nature différente, dont la complexité est très grande. Simmons a d'ailleurs donné des exemples de formes de barrière qui peuvent exister au contact d'un métal et d'un isolant (77) (78) Ces formes dépendent du niveau d'énergie des pièges dans la bande interdite de la couche I d'une diode M.I.M. ; elle dépend également du signe électrique des impuretés et de leur concentration

Nous allons tout d'abord rappeler brièvement la théorie de la formation d'un oxyde à partir du métal massif, afin de montrer qu'il y a, près des surfaces de séparation métal oxyde ou oxyde air, des zones où la concentration en lacunes est plus grande que dans la masse même du diélectrique.

4-3 - Croissance des couches d'oxyde -

Diverses théories ont été élaborées afin d'expliquer ce phénomène. D'une manière simple, on peut dire que la croissance de l'oxyde a lieu, soit par diffusion des ions métalliques à travers celui-ci et oxydation de ces ions métalliques au contact de l'atmosphère d'oxygène, soit par diffusion de l'oxygène lui-même, qui vient oxyder directement le métal. Dans la plupart des cas, l'un de ces mécanismes est préférentiel. Il existe dans l'oxyde, une barrière de potentiel que les ions franchissent par effet thermoélectronique ou par effet tunnel (79) (80). Mott et Gurney ont établi une loi de croissance parabolique en fonction du temps, $(\Delta x)^2 = 2kt$; k est la constante de réaction (81)(82) telle que : $k = D\,\Omega \left| (n' - n'') \right|$ où n' et n'' sont le nombre de défauts par unité de volume aux deux intersurfaces (métal-oxyde et oxyde-oxygène) et Ω le volume de cristal par cation.

Dans le cas d'un oxyde lacunaire, la composition est proche de la stoechiométrie à l'intersurface métal-oxyde. On a alors $n' = 0$ et $k = D\,\Omega\, n'' = D^+$. Le coefficient de diffusion du cation dans l'oxyde en équilibre avec le gaz oxydant est D^+.

Pour un oxyde à cation interstitiel : $k = D\,\Omega\, n' = D^+$, où D^+ est le coefficient de diffusion du cation dans un oxyde saturé en métal.

On peut recommencer ce raisonnement pour l'anion si son coefficient de diffusion (D^-) n'est pas négligeable devant celui du cation.

Dans le cas de l'alumine $D^+ / D^- = 5$, ce qui conduit à penser à l'existence de défauts de Schottky (83), c'est-à-dire à la formation dans le réseau d'une paire lacune cationique-lacune anionique.

Par conséquent, on peut conclure que, pour ce diélectrique, la concentration maximale de défauts se trouve du côté de l'intersurface oxyde-atmosphère oxydante. De plus, il a été montré (82) que cette région de transition a une conductibilité de type n, ce qui peut être expliqué soit par la présence d'impuretés ioniques positives ($M \rightleftharpoons M^+ + e^-$) soit par la présence de lacunes d'oxygène $\boxed{0}$ telle qu'un ion du réseau subit la réaction :

$$0^{--} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \; 0_2 \nearrow + \boxed{0} + 2\,e^-$$

Notons que l'existence de cette région de type n a pu être également déduite de mesures d'électroluminescence des structures M.I.M. (75) (76). En conclusion, l'oxydation de l'aluminium donne lieu à un oxyde compact, mais qui comprend cependant, une densité de défauts d'autant plus importante que l'on se rapproche des électrodes. Ce phénomène est compliqué dans le cas des diodes M.I.M. , si l'on considère que la deuxième électrode est vaporisée sur l'oxyde, ce qui a pour effet d'y introduire des ions métalliques dont le nombre et la profondeur de pénétration sont fonction de la vitesse d'évaporation (76). Ces ions de natures différentes vont, sous l'action du champ électrique, diffuser à l'intérieur de l'isolant; on a donc une évolution des régions où la concentration en lacunes est grande. Voyons maintenant le problème de la diffusion de particules chargées sous l'action d'un champ électrique.

4-4 - Phénomène de diffusion sous l'action d'un champ électrique -

Il s'agit ici de traiter de la diffusion, sous l'action d'un champ électrique appliqué, d'ions contenus dans un réseau qui lui-même comprend des atomes chargés.

Voyons tout d'abord le cas le plus simple où l'action du réseau est négligée.

Soit n particules de charge q dont le flux est $\vec{J}$. On a, d'après le théorème de Prigogine :

$$\vec{J} = - \frac{L}{T} \; \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu$$

L est un coefficient phénomènologique, μ le potentiel chimique, avec $\mu = qV$, où V est le potentiel appliqué. On a :

$$\vec{J} = - \frac{L}{T} \; q \; \overrightarrow{\text{grad}}\, V$$

La mobilité u étant définie par :

$$\vec{J} = n\,u \; \overrightarrow{\text{grad}}\, V$$

On obtient :

$$u = Lq/nT$$

D'autre part, l'expression du coefficient de diffusion est :

$$D = \frac{kL}{n}$$

On en tire :

$$\frac{u}{D} = \frac{q}{kT}$$

C'est la relation de Nernst-Einstein que nous allons appliquer à notre problème, en supposant que les impuretés présentes aux intersurfaces ont une concentration, à l'instant $t = 0$, telle que la courbe $c(x)$ est assimilable à une fonction de Dirac. De plus, on simplifiera le calcul en considérant que l'épaisseur de l'oxyde est infiniment grande devant celle de la source plane diffusante.

La première équation de Fick, relative au flux de substance diffusante, s'écrit :

$$\vec{J} = - D \overrightarrow{\text{grad}}\ c + \vec{v}.c \quad ,$$

avec

$$\vec{J^{\circ}} = - D \overrightarrow{\text{grad}}\ c \ ,$$

qui exprime le flux en l'absence de champ électrique. D est le coefficient de diffusion, c la concentration et $\vec{v}$ la vitesse des ions.

D'autre part, l'équation de conservation s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \text{div}\ \vec{J}$$

En admettant que la diffusion a lieu dans la direction 0x perpendiculaire aux électrodes, on a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ \text{div}\ \overrightarrow{\text{grad}}\, c + \overrightarrow{\text{grad}}\, c.\ \overrightarrow{\text{grad}}\ D - \vec{v}\ \overrightarrow{\text{grad}}\, c - c\ \text{div}\ \vec{v}$$

Posons : $\overrightarrow{\text{grad}}\ D = 0$ et $\text{div}\ \vec{v} = 0$, on déduit : $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}$

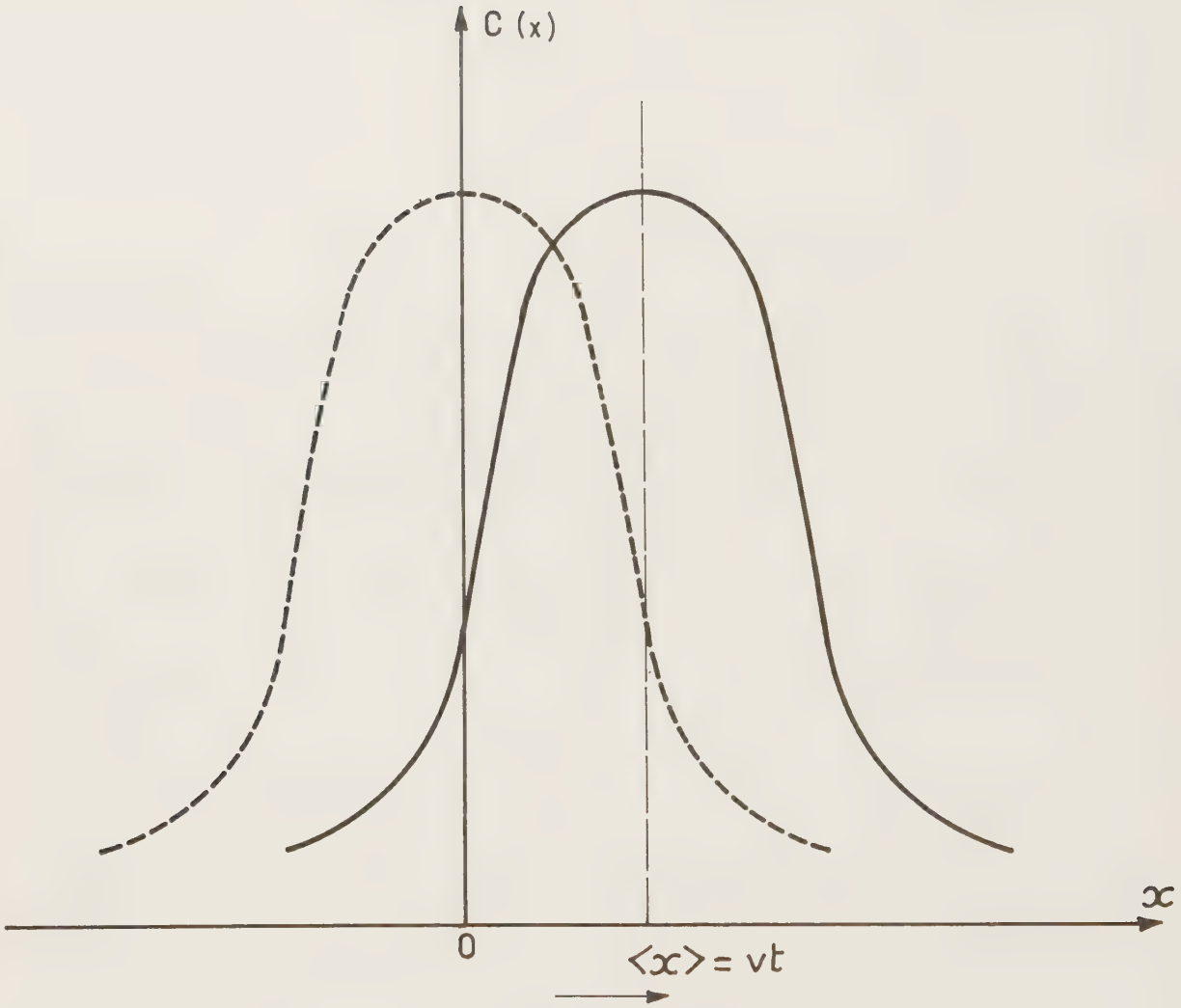


Fig: 57

Les conditions aux limites définies ci-dessus se traduisent par les relations :

$$t = 0 \quad ; \quad c(x,0) = M\,\delta(x)$$

$$t > 0 \quad ; \quad c(+\infty,t) = 0 \quad ; \quad \frac{\partial c(+\infty,t)}{\partial x} = 0$$

M est le nombre d'impuretés diffusant par unité de surface.

On est conduit au résultat :

$$c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}\right]$$

et, en l'absence d'un champ électrique :

$$c^{\circ}(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

Cette courbe présente un maximum pour $x = 0$. Avec un champ électrique, le maximum a lieu pour $\langle \vec{x} \rangle = \vec{v}t$, avec $\vec{v} = u\vec{E}$ (figure 57).

Ou encore :

$$\langle \vec{x} \rangle = \frac{Dtq}{kT} \vec{E}$$

Si l'on tient compte des ions du réseau d'alumine, on introduit alors un facteur correctif dans l'expression de $\langle x \rangle$. Appelons q_i la charge des impuretés et q_s celle des ions solvants. L'équation des Nernst-Einstein s'écrit (84) :

$$\frac{u}{D} = \frac{q_i}{kT}\left[1 + \frac{2q_s}{q_i}\langle n_p \rangle\right]$$

On en déduit :

$$\langle \vec{x} \rangle = \frac{Dt}{kT}\left[q_i + 2q_s \langle n_p \rangle\right] \vec{E}$$

$\langle n_p \rangle$ est un facteur dépendant des fréquences de saut des impuretés et des ions du réseau. Dans le cas où toutes ces fréquences sont égales, on a :

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{2}(f^{-1} - 1),$$

f designant le facteur de corrélation du reseau. Ce dernier tient compte des positions respectives des atomes, des impuretes et des lacunes et rend compte de la probabilite d'existence de sauts efficaces, c'est-à-dire de sauts qui ne sont pas annulés par d'autres ramenant le systeme dans l'état initial. Le facteur f varie donc avec la structure du réseau d'alumine et la nature de la diffusion Par exemple, pour une structure hexagonale compacte et une diffusion par lacunes libres $f \simeq 0{,}78$ et $\langle n_p \rangle \simeq 0{,}14$. La valeur de f est plus faible dans le cas de défauts de Schottky En effet, si le rapport des fréquences de saut du cation et de l'anion est égal à 5, on a $f \simeq 0{,}4$ soit $\langle n_p \rangle \simeq 0{,}75$.

Dans les calculs que nous venons d'exposer, nous n'avons pas tenu compte de l'effet de la température qui fait évoluer le coefficient de diffusion suivant la loi d'Arrhenius :

$D = D_o \exp - \frac{Q}{RT}$ (D_o est le facteur de fréquence).

D'autre part, il est probable que dans notre cas, le coefficient varie avec la concentration en impuretés ou avec l'abscisse x. On doit introduire alors une fonction (85).

$$D_o' = D_o \left[1 + g(x) \right]$$

Enfin, cette diffusion est également sensible à l'action des électrons de conduction. En effet, ceux-ci peuvent donner lieu à un phénomène d'écran qui modifie la valeur du champ électrique autour de la charge portée par un défaut ; ceci conduit à une température d'inversion pour laquelle le sens de la diffusion change (86) (87). Cependant, le courant tunnel étant toujours tres faible, ce phénomène est négligeable.

Nous avons vu, dans ce paragraphe, la théorie de la diffusion sous l'action d'un champ électrique appliqué. Nous allons maintenant appliquer cette théorie au cas des diodes M I M Pour cela, nous allons considérer un isolant obtenu à partir de l'oxydation d'une électrode metallique ; les zones z_c et z_a situées près des interfaces métal-oxyde sont celles pour lesquelles la concentration en lacunes est la plus importante. Sous l'action de la différence de potentiel appliquée, on peut supposer qu'il y a une migration de charges ioniques positives dans le sens du champ électrique et migration de charges ioniques négatives dans le sens contraire au champ. Ces deplacements sont favorisés par la présence de lacunes et ils modifient la forme de la barrière de potentiel, près des électrodes métalliques.

4-5 - Modification de la forme de la barrière de potentiel -

On applique l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{q\, c(x,t)}{\epsilon_r \epsilon_o}$$

On ne fait intervenir ici que des charges de nature ionique, en négligeant les électrons qui traversent la structure par effet tunnel.

On en déduit :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{q_i^- M^-}{2\epsilon_r \epsilon_o \sqrt{\pi D^- t}} \exp - \frac{\left[x - \frac{D^- t}{kT}\left(q_i^- + 2q_s \langle n_p \rangle\right) E\right]^2}{4 D^- t}$$

$$- \frac{q_i^+ M^+}{2\epsilon_r \epsilon_o \sqrt{\pi D^+ t}} \exp - \frac{\left[x - \frac{D^+ t}{kT}\left(q_i^+ + 2q'_s \langle n'_p \rangle\right) E\right]^2}{4 D^+ t}$$

q_i^+ et q_i^- sont les charges des ions positifs et négatifs dont les coefficients de diffusion sont D^+ et D^-. On prend : $D^+ / D^- = 5$. La figure 58 représente U(x), pour divers temps de diffusion et plusieurs valeurs de la tension de polarisation, avec $M^+ = M^- = 10^6$ charges/cm^2 et $D^+ = 10^{-16}$cm^2/s. L'intégration de l'équation différentielle a été faite à l'aide d'un ordinateur IBM 1130 par la méthode de Rungekutta (88).

Les courbes obtenues montrent que la largeur de la barrière de potentiel croît avec le champ électrique appliqué (figure 58). Ce résultat justifie l'augmentation de l'épaisseur du domaine δ que nous avons considéré, pour expliquer l'évolution de la valeur de la capacité des diodes. Toutefois, il ne s'agit ici que d'une démonstration qualitative et non quantitative. Dans le calcul, tel que nous l'avons effectué, les coefficients de diffusion sont constants ; or, ceux-ci varient, d'une part, avec la concentration des charges et des lacunes et d'autre part, avec le champ électrique.

En effet, si $\bar{\nu}$ est la fréquence moyenne d'un type de saut dans une direction donnée, on a :

$$\bar{\nu} = \nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

La barrière de potentiel entre deux positions probables d'un ion est abaissée d'une valeur ΔV par le champ électrique ; on peut écrire, dans la direction considérée et pour un sens S donné :

$$\bar{\nu}_s = 2\bar{\nu} \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta V}{kT}\right), \text{ avec } \quad \Delta V = \frac{q E l}{2}$$

Soit :

$$\bar{\nu}_s = 2\bar{\nu} \operatorname{sh} \frac{qEl}{2kT}$$

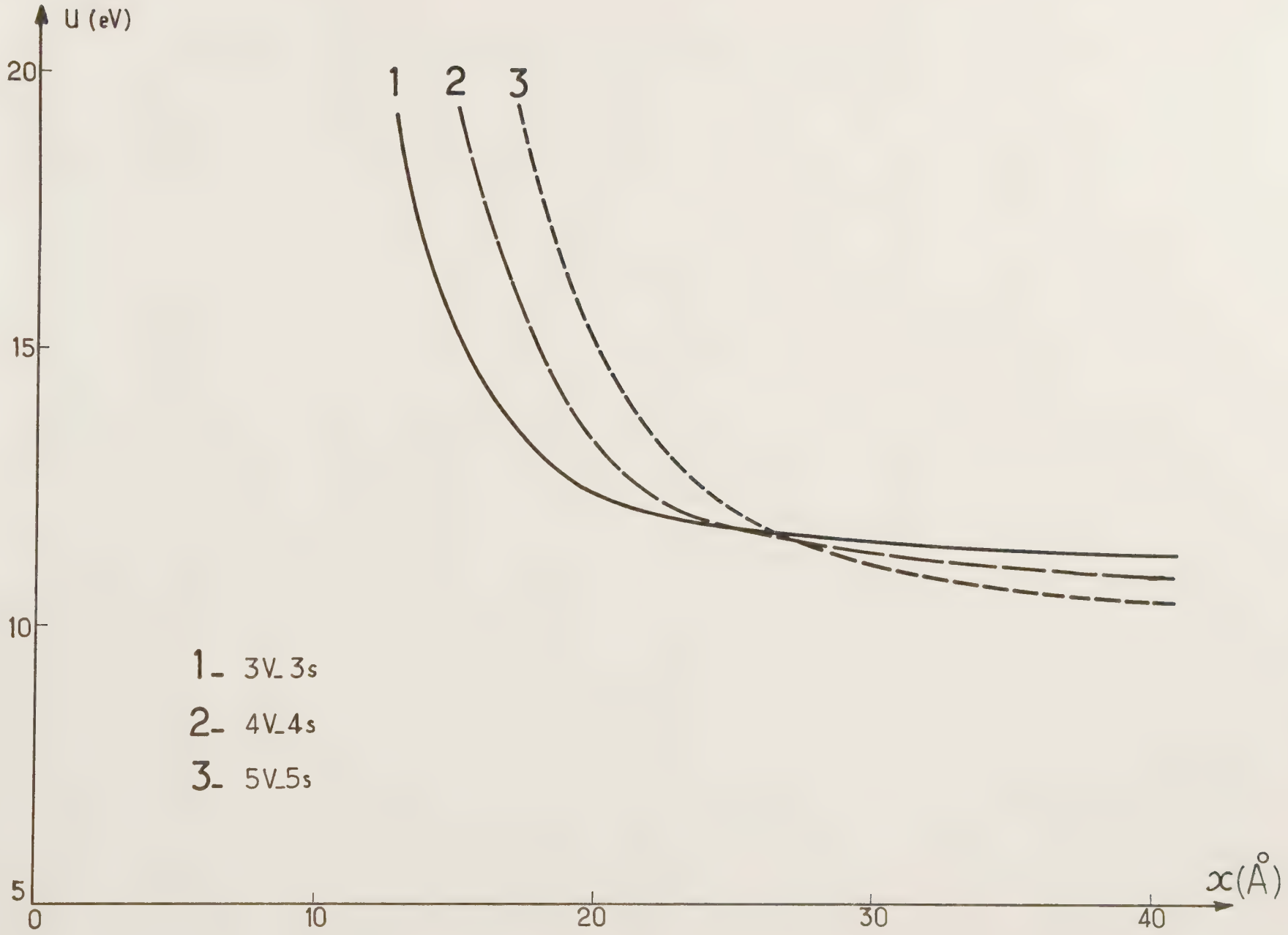


Fig:58

La vitesse des charges est : $v = l\bar{\nu}_s = 2l\bar{\nu}\ \mathrm{sh}\ \frac{qEl}{2kT}$

Celle-ci n'est proportionnelle à E que lorsque $qEl \ll 2kT$. En considérant q egal à la charge élémentaire et $l = 10^{-9}$m, on a : $E \ll 5\ 10^7$ V/m. Cette condition n'est vérifiee, pour une diode M.I.M. dont l'oxyde a une épaisseur de 1000 Å, que pour $V \ll 5$ volts.

Enfin, une dernière approximation a été faite dans notre calcul puisque nous n'avons pas tenu compte de l'interaction entre les sous réseaux positif et négatif de l'isolant. Les charges ioniques, de signe opposé, constituent des dipôles électriques ; il est donc nécessaire que le champ soit suffisamment intense pour que les charges se séparent. Lorsque le potentiel appliqué diminue, celles-ci reviennent à leur position d'équilibre.

En conclusion, les variations de capacité des diodes M.I.M. et les équations de diffusion conduisent à admettre qu'il existe, près de la cathode, un domaine δ où la chute de tension est importante devant celle qui se produit dans la partie restante de l'espace interélectrodes. En effet, la présence d'une charge d'espace ionique positive, dans cet autre domaine, permet de négliger la valeur du champ électrique qui s'y établit : le courant de polarisation est donc plus élevé lorsqu'il y a un effet de résistance négative que lorsque la courbe $I = f(V)$ est continuellement croissante, puisque la barrière de potentiel traversée par les électrons est moins épaisse. D'autre part, le champ électrique très intense qui règne dans le domaine δ provoque la séparation des ions positifs et négatifs ; cette migration n'intervient qu'à partir d'une certaine valeur V_D de la tension appliquée et entraîne une modification de la forme de la barrière, telle que l'épaisseur δ augmente ; le facteur de transmission diminue donc et l'on peut écrire : $V_M = V_D$. L'étude faite par T W. Hickmott (38), de la dépendance de V_M avec la permittivité ϵ de l'isolant, montre que V_M décroît lorsque ϵ croît : les forces d'interaction entre des charges de signe opposé diminuent si la permittivité du milieu, dans lequel elles sont plongées, augmente.

Le coefficient de diffusion des ions étant lié à la concentration des lacunes, ces ions sont soumis à un déplacement, principalement à l'intérieur des zones z_c et z_a . Si x_c et x_a sont les épaisseurs correspondantes, la valeur maximum de δ est : $\delta = x_c$.

Nous allons, dans le paragraphe suivant, calculer le courant de polarisation, en utilisant une barrière de potentiel définie par le modèle que nous venons de décrire. Nous verrons ensuite l'influence des divers paramètres expérimentaux sur l'amplitude de ce courant.

4-6 - Calcul du courant tunnel -

La barrière de potentiel est telle que :

$$U(x) = U_{MAX} \quad , \qquad \text{pour} \qquad 0 < x < \delta \ ,$$

où $\delta = f(V)$

$$U(x) = U_{MAX} \exp\left[\frac{\delta - x}{d - \delta} \ \text{Log} \ \frac{U_{MAX}}{E_F + \varphi - V}\right], \text{ pour } \delta < x < d$$

Nous allons établir la loi $\delta = f(V)$. Pour cela, on peut utiliser la relation qui donne le déplacement $\langle x \rangle$ du maximum de la courbe $c(x,t)$, en fonction du temps et du champ électrique ; soit :

$$\langle x \rangle = \frac{Dt}{kT} \ (q_i + 2q_s \ \langle n_p \rangle \ ) \ E$$

Le champ électrique E est celui qui correspond à la tension mesurée aux bornes du domaine δ. Si,en outre, on écrit $\delta = \alpha \ \langle x \rangle$ (α coefficient de proportionnalité),on en déduit :

$$\delta^2 = p \ t \ V$$

avec :

$$p = \frac{\alpha D}{kT} \ (q_i + 2q_s \ \langle n_p \rangle \ )$$

t est le temps pendant lequel la tension est appliquée.

Au cours d'une augmentation de la tension de 0 à V, on a :

$$V = rt$$

Pendant l'intervalle de temps $\Delta t = \frac{\Delta V}{r}$, on obtient l'accroissement $\Delta (\delta^2) = p \ \Delta V \frac{V}{r}$, d'où : $\delta^2 = \frac{p}{2r} \ V^2$ ou encore : $\delta = PV$, avec $P = \sqrt{\frac{p}{2r}}$.

La largeur du domaine δ croît proportionnellement à V.

Nous avons adopté cette approximation pour le calcul du courant de polarisation. En considérant que $V_M = 3$ volts , on a donc :

$\delta = C^{te}$	pour	$0 < V < V_M$
$\delta = PV$	pour	$V_M < V < V_m$
$\delta = x_c$	pour	$V > V_m$

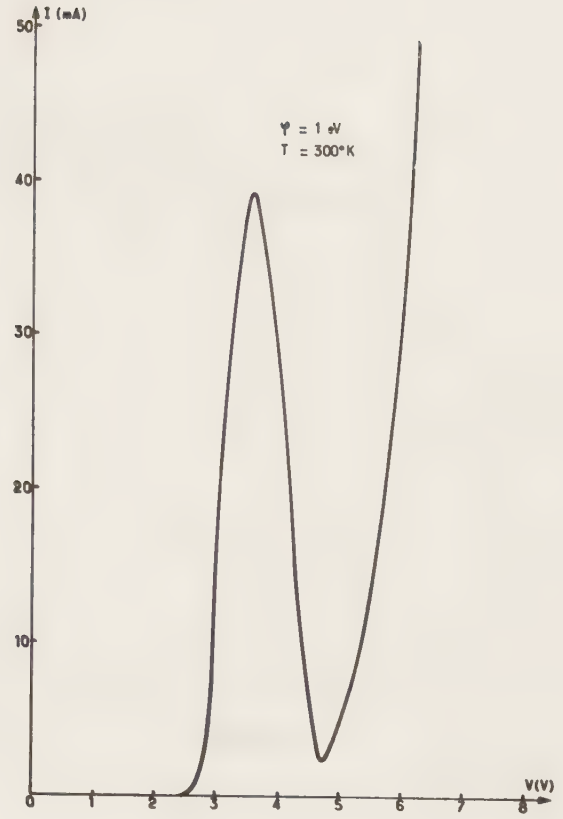

I (mA)
50
40
30
20
10
Φ = 1 eV
T = 300°K
V(V)
0
1
2
3
4
5
6
7
8

Fig:59

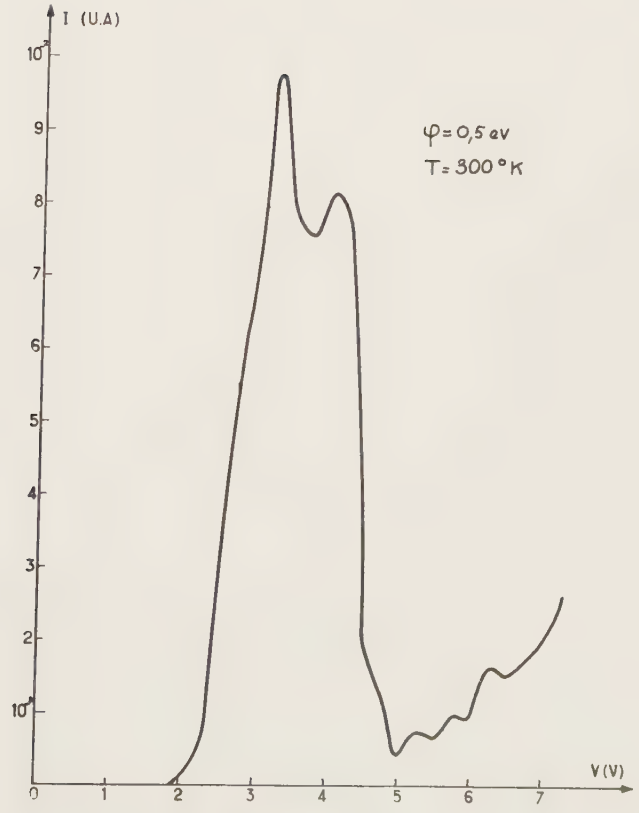

I (U.A)
10²
9
8
7
6
5
4
3
2
10¹
φ = 0,5 ev
T = 300 °K
V (V)
0
1
2
3
4
5
6
7

Fig:60

La figure 59 donne I = f(V) pour une diode dont l'isolant a une epaisseur de 160 Å Le calcul a ete effectué suivant la méthode exposée au paragraphe III.3.1 Lorsque cette epaisseur est divisée en 50 parties on obtient la courbe de la figure 60. Notons que nous avons egalement fait le calcul du courant I en tenant compte d'un domaine δ' situé à proximité de l'anode : les resultats ne sont pas sensiblement modifiés (89).

Enfin, une étude en fonction de la température T entre 300 °K et 200 °K, nous a permis d'écrire :

$$I(V,T) = I(V,0)\left[1 + \gamma T^2\right] \text{ avec } \gamma \simeq 5\,10^{-6}\,°K^{-2} \quad (85)$$

Nous allons préciser, dans le paragraphe suivant, l'evolution de la resistance différentielle négative avec les divers paramètres expérimentaux tels que l'épaisseur de l'isolant, la pression partielle d'oxygène,etc...

4-7 - Influence des conditions d'expérimentation -

Nous avons déjà vu lors de l'étude expérimentale et théorique, l'influence de la pression partielle d'oxygène et de la température ; résumons tout d'abord brièvement les résultats obtenus :

4-7-1 - Température -

En faisant varier la température entre 300 °K et 200 °K , nous avons vérifié la loi :

$$I(V,T) = I(V,0)\left[1 + \gamma T^2\right]$$

Toutefois, à très basse température, la variation du coefficient de diffusion selon la loi d'Arrhenius d'une part et la neutralisation de la charge d'espace positive d'autre part, expliquent la disparition de l'effet de résistance différentielle négative. On sait, en effet, que lorsque la température decroît, la section efficace de capture d'un centre coulombien augmente (89), ce qui entraîne la reduction du nombre d'ions métalliques présents dans la masse de l'isolant.

4-7-2 - Pression d'oxygène -

Nous avons montré comment, lorsque P_{O_2} augmente, la résistance négative disparait, de sorte que V_M croît et I_M diminue. Ce phénomène est expliqué par la neutralisation de la charge d'espace positive. En outre, l'oxygène occupe peu à peu les lacunes situées dans la zone z_c , ce qui conduit à une décroissance des coefficients de diffusion D^+ et D^-. D'autre part, si après avoir fait pénétrer de l'oxygène dans l'enceinte où se trouve la structure M.I.M., on etablit à nouveau une pression de l'ordre de 10^{-6} torr, la caractéristique courant-tension obtenue passe par un maximum

(figure 29). Ceci peut être interprété par la réapparition progressive de la charge d'espace positive Cependant, tant que la tension n'est pas suffisamment élevée, la diode reste dans un etat de haute impédance.

4-7-3 - Fréquence de la tension appliquée -

Bien que le courant I soit de nature électronique, le phénomène de diffusion fait intervenir, pour l'effet de résistance différentielle négative, une constante de temps beaucoup plus grande que le temps de transit des électrons. Si la vitesse de balayage de la tension appliquée augmente, les ions subissent une migration de moins en moins importante. Nous avons vu que la valeur de δ dépend du module de V ; dans le cas où N est assez élevé, cette valeur tend à être proportionnelle à la tension maximale V_{MAX}, puisque lorsque la différence de potentiel varie entre V_{MAX} et 0, il n'y a pratiquement pas de variation de δ. On obtient par conséquent une courbe I f(V) continuellement croissante. Le courant I peut être calculé en utilisant la barrière de potentiel definie en III.4.6 , avec $\delta \div V_{MAX}$, quelle que soit la valeur de V. Si V_{MAX} croît , δ croît également et I diminue.

Si, après avoir atteint une tension de polarisation V_{MAX}, on annule brusquement celle-ci, on enregistre en faisant à nouveau varier V, un tracé de I = f(V), dont la forme est donnée figure 61. Les courbes 1,2,3 correspondent à des tensions maximales, V_{MAX}, représentées respectivement par les points A,B,C. Lorsque le point C est atteint, la courbe I - f(V), obtenue après avoir annulé la tension, traduit un effet de résistance négative tel que nous l'avons décrit auparavant. Il est donc possible de faire passer la diode d'un état de forte impédance à un état de faible impédance pour $V < V_s$, en appliquant une tension lentement variable telle que, $V > V_s$. De même, l'annulation brusque de la différence de potentiel, si $V > V_m$, permet de tracer une caractéristique haute impédance. Cet état est conservé tant que la structure n'est pas soumise à une tension de polarisation supérieure à V_s. Il y a donc un effet de mémoire commandé par la tension.

Cette expérience conduit à des résultats semblables à ceux qui sont obtenus lorsque la pression d'oxygène varie. Dans ce cas, l'effet de mémoire est commandé par la valeur de P_{O_2}(figure 30).

On peut trouver le mécanisme de l'effet de mémoire en utilisant le fait que l'on obtient le même phénomène si celui-ci est commandé par la tension ou par la pression d'oxygène.

Les calculs de la forme de la barrière de potentiel en fonction de P_{O_2} ont montré que la charge d'espace positive peut être annihilée, si $P_{O_2} > 3.10^{-4}$ torr. On peut supposer ici, comme dans le cas d'un brusque retour à zéro de la tension,que des charges négatives sont stockées à l'intérieur de la structure et neutralisent les ions positifs. Ceci détermine un état de haute impédance ;

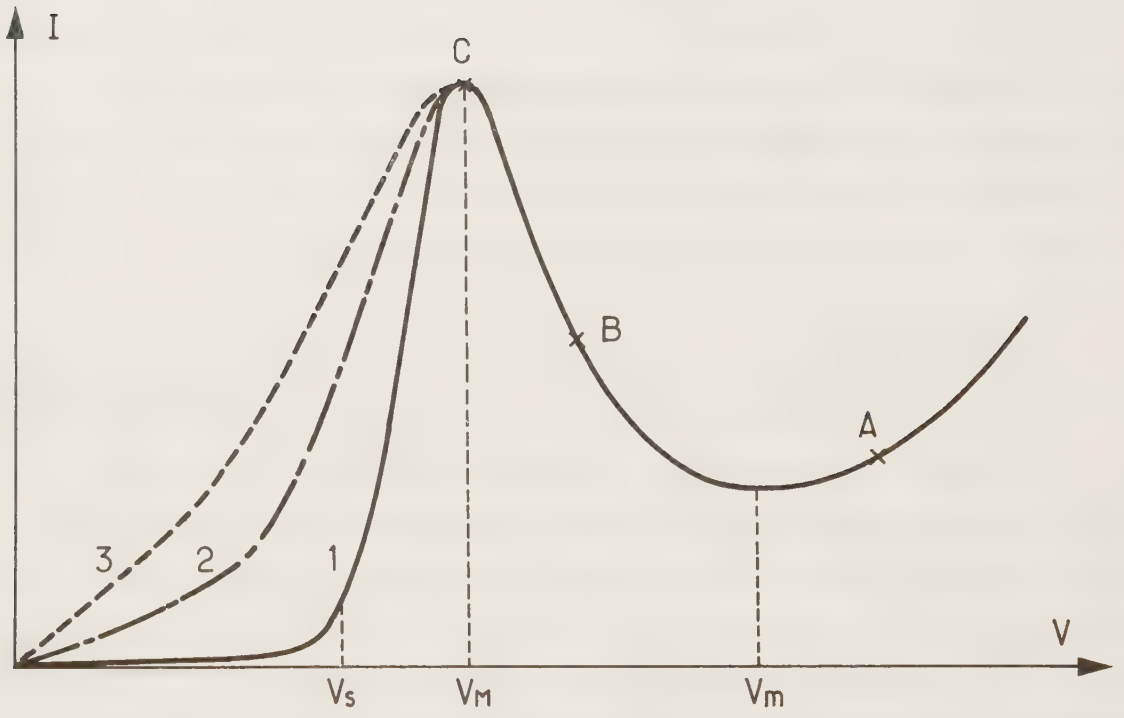


Fig: 61

la résistance négative disparaît puisque la charge d'espace positive n'existe plus. Lorsque la tension de polarisation augmente, la pression étant à nouveau de l'ordre de 10^{-6} torr, des ions charges positivement sont créés sous l'action du champ électrique : le coefficient de transmission de la barrière croît et la diode retrouve l'état initial de faible impédance.

4-7-4 - Epaisseur de l'isolant -

Nous allons évaluer les variations des tensions V_M et V_m, en fonction de l'épaisseur d de l'isolant. Nous avons déjà écrit la relation $\delta = PV$, où le paramètre P n'est certainement pas indépendant de l'épaisseur d. Pour préciser sa valeur, reprenons le modèle de la barrière décrit au paragraphe III.4.2.

On a :

$$U = U_c \exp\left[\frac{x}{d} \text{ Log } \frac{U_A}{U_c}\right]$$

D'autre part, δ est le domaine de l'espace interélectrodes où la chute de tension se produit principalement ; on peut poser :

$$x = 0 \quad , \quad U = U_c$$

$$x = \delta \quad , \quad U = U_c/e_n$$

e_n est la base des logarithmes népériens.

On en tire :

$$U_A = U_c \exp\left(-\frac{d}{\delta}\right) \quad , \text{ c'est-à-dire,}$$

$$V = E_F - U_c \exp\left(-\frac{d}{\delta}\right)$$

Lorsque le courant passe par un minimum, $\delta = x_c = C^{te}$,

soit :

$$V_m = E_F - U_c \exp\left(-\frac{d}{x_c}\right)$$

La valeur de la "tension de vallée", V_m, augmente lorsque l'épaisseur de l'isolant croît.

La tension V_M peut être définie comme la tension pour laquelle le champ électrique, dans le domaine δ, atteint une valeur constante E_D qui correspond à l'énergie minimale nécessaire pour que la diffusion des ions se produise. D'après la définition de δ, donnée précédemment, on déduit : $E_D = \left(U_c - \frac{U_c}{e_n}\right) \delta$

Pour $V < V_M$, δ a la même valeur que pour $V = 0$ et on peut employer la notation, δ_0.

La différence de potentiel aux bornes de la structure, lorsque le courant passe par un maximum, peut s'écrire :

$$V_M = E_D \delta_0 + \eta (d - \delta_0)$$

$\eta (d - \delta_0)$ est la chute de tension dans un domaine d'épaisseur $d - \delta_0$, du diélectrique. Cette chute étant faible devant $E_D \delta_0$, V_M ne dépend pratiquement pas de la valeur de d .

Les résultats que nous venons d'énoncer sont en accord avec ceux que l'on obtient expérimentalement. Cependant, la reproductibilité de ces derniers n'est pas très bonne puisque, pour une même diode, les tensions V_M et V_m ne sont pas constantes. Ceci peut être interprété par une évolution de la structure de l'isolant, telle que U_c et $\eta(d - \delta_0)$ varient.

Notons enfin que, lorsque la tension décroît, le maximum du courant se produit pour une valeur V_{rM} inférieure à V_{aM} (maximums du courant à tension décroissante et croissante). Ce fait montre que les ions ne reviennent en position d'équilibre, qu'après un temps de relaxation qui nécessite une diminution de la tension plus lente que son augmentation. Le courant I_{rM} est généralement inférieur à I_{aM}.

4-8 - Conclusion -

On peut résumer l'évolution de la conductibilité d'un isolant sous l'action d'un champ électrique très intense comme suit :

- Le champ électrique appliqué provoque tout d'abord l'injection d'ions métalliques, provenant de l'électrode positive, à l'intérieur de l'isolant. On constate alors l'apparition d'un domaine d'épaisseur δ , dans lequel, pratiquement, toute la chute de tension se produit.

- La présence de lacunes, près des interfaces métal-oxyde, favorise la séparation et la diffusion d'ions positifs et négatifs sous l'action du champ électrique Cette séparation n'intervient qu'à partir d'une tension V_M , au-delà de laquelle le courant décroît car la barrière de potentiel subit une déformation et la largeur du domaine δ augmente. La valeur maximale de δ est déterminée par l'épaisseur x_c , de la zone z_c, située près de la cathode et où la concentration en lacunes est la plus importante.

Il est possible de faire une comparaison entre notre théorie et celle de Cachard. En effet, dans cette dernière, la diminution du courant est due à la rupture de chaînes conductrices qui ont été créées lors de la période de "formation" de la structure M.I.M. Il règne alors un champ

électrique intense dans les zones non conductrices. Plus la différence de potentiel augmente au-delà de la tension V_M, plus le nombre de filaments rompus est grand. Macroscopiquement, ceci est équivalent à l'augmentation du domaine de largeur δ que nous avons défini précédemment. D'autre part, l'influence des chaînes conductrices sur la forme de la barrière de potentiel est telle que la hauteur de cette dernière diminue ; les électrons se propagent alors dans une bande de conduction. C'est une évolution de ce type que nous avons constatée lorsque l'effet de résistance négative apparaît. Il semble donc qu'il ne soit pas possible d'exclure, dans le cadre de notre travail, des phénomènes de conduction attribués à la présence de filaments conducteurs dans l'isolant.

CONCLUSION

Notre travail a eu essentiellement pour objet, l'étude de l'effet de résistance différentielle négative qui apparaît lors du tracé des caractéristiques courant-tension, des structures métal-isolant-métal, en couches minces. Cette étude nous a conduit tout d'abord à discuter les interprétations qui en ont été données par divers auteurs et à élaborer un modèle qui permet de rendre compte des phénomènes expérimentaux observés.

En effet, les théories existantes ne sont pas complètement satisfaisantes. Certaines de ces théories utilisent des hypothèses qui ne sont pas en accord avec la nature de la structure des isolants employés ou avec le type de conductibilité qui s'y établit. Enfin, les théories faites à partir de modèles qui paraissent pouvoir être justifiés, donnent lieu à des calculs trop simplifiés ; ceux-ci ne tiennent pas compte de tous les phénomènes qui peuvent intervenir et ont une validité discutable.

Nous avons donc voulu avant tout rechercher les principales causes de l'effet de résistance négative. Pour cela, nous avons étudié les modifications de la forme de la barrière de potentiel, à l'intérieur de la couche isolante, lorsque cet effet se produit. Afin de discerner l'influence de la nature des électrodes métalliques, nous avons utilisé deux métaux qui sont caractérisés par des valeurs très différentes de leur coefficient de diffusion dans un même isolant. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur les diodes Al-Al_2O_3-Al et Au-Al_2O_3-Au.

Les résultats expérimentaux montrent que l'effet de résistance négative n'apparaît qu'après une période de formation qui est de plus courte durée dans le cas où les électrodes sont en or que dans le cas où celles-ci sont en aluminium. Cependant, nous avons mis en évidence que les modifications de la forme de la barrière de potentiel pendant la période de formation sont identiques, pour les deux types de structures. Ces modifications traduisent la création d'une charge d'espace positive à l'intérieur de l'isolant, ce qui conduit à l'apparition d'un domaine d'épaisseur δ, situé près de l'électrode négative et dans lequel s'établit un champ électrique élevé. La charge d'espace positive disparaît lorsque la pression partielle d'oxygène, à l'intérieur de l'enceinte où est placée la diode, augmente .

Les mesures de capacité des échantillons nous ont d'autre part permis de montrer que la diminution du courant, lorsque la tension appliquée croît, est due à l'augmentation de la largeur du domaine à fort champ électrique.

Nous avons enfin donné une interprétation de l'augmentation de la largeur du domaine δ, faisant intervenir la diffusion d'ions positifs et négatifs dans les régions situées près des interfaces métal-oxyde, région dans lesquelles cette diffusion est favorisée par la présence de lacunes.

Le modèle que nous avons adopté permet alors d'interpréter l'évolution de l'effet de résistance négative, en fonction de la fréquence de la tension appliquee et en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Ainsi, l'étude du phénomène de résistance négative conduit à une meilleure compréhension des processus de conductibilité dans les diélectriques soumis à des champs électriques très intenses, compréhension qui est indispensable pour envisager l'utilisation des structures M.I.M. comme composants électroniques.

" Vu et permis d'imprimer
Marseille, le 24 mai 1972
Le Président,
F. BOREL ".

BIBLIOGRAPHIE

(1) K.H. GUNDLACH, J.G. SIMMONS - Thin solid films 4,1 (1969) 61

(2) E.L. MURPHY, R.H. GOOD - Phys.Rev. 102 (1956) 1464

(3) R. STRATTON - J.Phys.Chem.Solids 23 (1962) 1177

(4) J.G. SIMMONS - J.Appl.Phys. 34,6 (1963) 1793

(5) J.G. SIMMONS - J.Appl.Phys. 34,9 (1963) 2581

(6) J.G. SIMMONS - Brit.J.Appl.Phys. 18 (1967) 269

(7) J.G. SIMMONS - J.Appl.Phys. 35,9 (1964) 2655

(8) S.R. POLLACK, C.E. MORRIS - J.Appl.Phys. 35 (1964) 1503

(9) W. FRANTZ - "Handbuch der Physik" 17 (1956) 155 Springer, Berlin

(10) M. PERROT, F. PAPINI - C.R.Acad.Sci. 259 (1964) 2981

(11) M. PERROT, F. PAPINI - C.R.Acad.Sci. 259 (1964) 3725

(12) F. PAPINI, M. BAZAN - Rev.Opt. 46,3 (1967) 132

(13) M. BAZAN, F. PAPINI, B. IMBERT - Thin solid films 6 (1970) 25

(14) N. NIFONTOFF - P.S.U.A. t.II, 1 et 2 (1956)

(15) J.G. SIMMONS - J.Appl.Phys. 35,8 (1964) 2472

(16) D.V. GEPPERT - J.Appl.Phys. 34 (1963) 490

(17) R. HOLM - J.Appl.Phys. 33 (1951) 509

(18) M. LENZLINGER, H.E. SNOW - J.Appl.Phys. 40 (1969) 278

(19) L.L. CHANG - Physics Letters 29A,13 (1969) 125

(20) J. MASERJIAN - J.Phys.Chem.Solids 28 (1967) 1957

(21) J. MASERJIAN - J.Phys.Chem.Solids 28 (1967) 1971

(22) K.H.GUNDLACH - Solid state electronics 12 (1969) 125

(23) J.J. O'DWYER - J.Appl.Phys. 37 (1966) 449

(24) H. FRÖLICH - Proc.Roy.Soc. A188 (1947) 521

(25) A.C. LILLY, R.A. LOWITZ, J.C. SCHUCY - J.Appl.Phys. 39,9 (1968) 4360

(26) Y. MENTALECHETA - Thèse Sc.Phys. Alger (1967)

(27) J.G. SIMMONS - Phys.Rev. 155,3(1967) 657

(28) J.R. YEARGAN, H.L. TAYLOR - J.Appl.Phys. 39,12 (1968) 5600

(29) T.E. HARTMAN, J.C. BLAIR, R. BAUER - J.Appl.Phys. 37 (1968) 2468

(30) P. SCHNUPP - Thin Solid Films 2,3 (1968) 177

(31) K.K. THORNBA, Mc.GILL, C.A. MEAD - J.Appl.Phys. 38 (1967) 2384

(32) K. H. GUNDLACH - Thin solid film 3,4 (1969) 251

(33) C.A MEAD - Phys.Rev 128 (1962) 2088

(34) R. PINTO, B.M. SHAHA - Japan J.Appl.Phys. 7 (1968) 1542

(35) Y. SAWATARI, M. ARAI - Japan J.Appl.Phys. 7 (1966) 560

(36) R. UZAN, A. ROGER, A. CACHARD - Le Vide 127 (1967) 38

(37) F. GIRAUD-HERAUD - Thèse de 3ème cycle - Lyon (1964)

(38) T.W. HICKMOTT - J.Appl.Phys. 33,9 (1962) 2669

(39) B. PISTOULET, M. ROUZEYRE - Colloque de Clausthal,Problèmes fondamentaux dans la physique des couches minces (1965) 684, Vandenhoeck, Ruprecht in Gottingen.

(40) J. BERNARD, G.DELACOTE, Y. MENTALECHETA - Phys. Status Solidi 31 (1969) 315

(41) T.W. HICKMOTT - J.Appl.Phys. 35,9 (1964) 2679

(42) T.W. HICKMOTT - Thin solid films 3,2 (1969) 85

(43) T.W. HICKMOTT - J.Appl.Phys. 37 (1966) 4380

(44) J.G. SIMMONS, R.R. VERDERBER - Proc. Roy.Soc. A301 (1967), 77

(45) S.R. POLLACK, J.A. SEITCHIK - Appl.Solid State Sci. USA 1 (1969) 345

(46) P. SCHNUPP - Solid State Electronics 10 (1967) 785

(47) P. SCHNUPP - Solid State Electronics. 21 (1967) 567

(48) J.M. GALEA, G. LECOY - C.R.Acad.Sci. 270,B (1970) 749

(49) C. BARRIAC, P. PINARD, F. DAVOINE - Phys.Status Solidi 34 (1969) 621

(50) C. BARRIAC, P. PINARD, F. DAVOINE - C.R. Acad.Sci.266 (1968) 423

(51) A. CACHARD - These Sci. Phys. - Lyon , octobre 1971, n° d'ordre 64

(52) G. DEARNALEY - Phys. Letters 25A (1967) 760

(53) A.K. REVESZ - J.Non.Cryst.Sol. 4 (1970) 347

(54) E.M. DA SILVA, P. WHITE - J.Electrochemical Society, 1091 (1962) 12

(55) J. BERNARD, N. DECKER, Y.MENTALECHETA - C.R.Acad.Sci. 270,B (1970) 1419

(56) R. GARRON - Ann.Phys.10 (1965) 595

(57) M. PERROT, F. PAPINI, A. ARCONADA - C.R.Acad.Sci.266 (1968) 1114

(58) F. PAPINI, A. ARCONADA, J. DUGAS - C.R.Acad.Sci. 268 (1969) 1403

(59) F. PAPINI, A. ARCONADA, J. DUGAS - Annales Fac.Sci.Marseille XLIII A (1970) 35

(60) L. ECKERTOVA, J. JISKRA - Czech.J.Phys. B18 (1966), 131

(61) C.A. MEAD - J.Appl.Phys. 32 (1961) 646

(62) J.H. CHRISTIAN, H.L. TAYLOR - J.Appl.Phys. 38 (1967) 3843

(63) J. PIVOT, M. BONDEULLE, A. CACHARD, C.H.S. DUPUY - Phys.status Solidi (a) 2,2 (1970)319

(64) Y. DANTO, J. SALARDENNE, M. VILLAGRASA - C.R.Acad.Sci.268 (1969) 1571

(65) G. NÅVIK - Thin solid films 6,3 (1970) 145

(66) J. SALARDENNE, Y. DANTO - C.R Acad.Sci. 269,B (1969) 385

(67) A.S BARRIERE, Y. DANTO, J. SALARDENNE - C.R.Acad.Sci.272,B (1971) 1081

(68) F. ARGALL, A.K. JONSCHER - Thin solid films 2 (1968) 185

(69) A. SERVINI, A.K. JONSCHER- Thin solid films 3 (1969) 341

(70) A.H.M SHOUSHA, L. YOUNG - Thin solid films 8 (1971) 383

(71) A. CACHARD, J. PIVOT, A. ROGER, C.H.S. DUPUY - Congrès international sur les couches minces S.F.I.T.V. (Cannes 5 octobre 1970) - Le Vide sup.147 (1970) 383

(72) J. ANTULA - Thin solid films 3,3 (1969) 183

(73) J. ANTULA - Thin solid films 4,4 (1969) 281

(74) J. ANTULA - Phys.Status Solidi 24,1 (1967) 89

(75) A. TOSSER, P. THUREAU - Journal de Physique 28 (1967) 64

(76) A. TOSSER - Journal de Physique 29 (1968) 1035

(77) J.G. SIMMONS - J. Phys.Chem.Solids 32 (1971) 1987

(78) J.G. SIMMONS - J. Phys.Chem. Solids 32 (1971) 2581

(79) A.T. FROMHOLD, E.L. COOK - Physical Review 158,3 (1967) 600

(80) A.T. FROMHOLD, E.L. COOK - Physical Review 163,3 (1967) 650

(81) K. HAUFFE - Oxidation of metals - Plenum Press - New-York

(82) W.H. MUELLER - Energetics in metallurgical phenomena - Gordon and Breach Science Publishers - New-York-London-Paris

(83) Y. ADDA, J. PHILIBERT - La diffusion dans les solides - Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires - Paris

(84) J.R. MANNING - Diffusion kinetics for atoms in crystals - D. Van Nostrand Company Inc.-Princeton

(85) J. CRANK - The mathematics of diffusion - Clarendon Press - Oxford

(86) H.B. HUNTINGTON, A.R. GRONE - J. Phys.Chem.Solids 20 (1961) 76

(87) C. BOSVIEUX, J. FRIEDEL - J.Phys.Chem.Solids 23 (1962) 123

(88) J. GIRARD, W.H. KARPLUS – Traitement des équations différentielles sur calculateurs électroniques Gauthier-Villars (1968) Paris

(89) J. DUGAS - Thèse de 3ème cycle - (1970) Marseille

(90) A. ROSE - Photoconduction - Monographie Dunod - Paris